

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Волков Дмитрий Сергеевич

**КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К ХАРАКТЕРИЗАЦИИ
НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА
И ИХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальности:

02.00.02 — аналитическая химия,

02.00.04 — физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Проскурнин М.А.

д.х.н., профессор Коробов М.В.

Москва — 2015 г.

Оглавление

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Современное состояние исследований свойств наноалмазов детонационного синтеза (обзор литературы).....	13
1.1. Терминология	13
1.2. Получение наноалмазов.....	14
1.3. Традиционные области применения наноалмазов	15
1.4. Перспективные области использования наноалмазов	15
1.5. Строение алмазной частицы	18
1.6. Коллоидные растворы наноалмазов	21
1.7. Методы анализа, характеристики и исследования наноалмазов	22
1.7.1. Рентгеновская дифрактометрия	26
1.7.2. ИК-спектроскопия. Анализ поверхностных групп	27
1.7.3. Атомная спектроскопия. Анализ неорганических примесей	30
1.7.4. ЯМР и ЭПР спектроскопия.....	33
1.7.5. УФ-видимая спектроскопия.....	34
1.7.6. Титриметрия.....	36
1.7.7. Полярография	36
1.8. Заключение из главы 1	37
ГЛАВА 2. Общие материалы и оборудование	39
2.1. Образцы наноалмазов	39
2.2. Общелабораторное оборудование и расходные материалы	41
2.3. Обработка и визуализация результатов измерений.....	42
ГЛАВА 3. Оценка размеров кристаллических ядер наноалмазных частиц и степени их агрегации.....	43
3.1. Расчетная часть.....	44
3.1.1. Расчеты размеров по данным рентгеновской дифрактометрии	44
3.1.2. Расчеты размеров по данным дифференциальной сканирующей калориметрии.....	46
3.2. Материалы и методы.....	48
3.2.1. Оборудование.....	48
3.2.2. Методики исследований	49
3.2.3. Методики фракционирования	49
3.2.4. Обработка результатов измерений.....	51
3.3. Определение размеров кристаллитов в коммерческих наноалмазах с помощью РД51	
3.4. Измерение ΔT и оценка размеров кристаллитов в коммерческих наноалмазах с помощью ДСК.....	57
3.5. Фракционирование наноалмазов	59
3.5.1. Получение частиц с минимальным размером	62
3.6. Заключение из главы 3	67
ГЛАВА 4. Анализ неорганических примесей на поверхности наноалмазных частиц.....	68
4.1. Материалы и методы.....	69
4.1.1. Оборудование.....	69
4.1.2. Материалы.....	72
4.1.3. Методики исследований	73
4.2. Предварительные исследования: учет влажности наноалмазов.....	84
4.3. Анализ наноалмазов с помощью ИСП–АЭС.....	84
4.3.1. ИСП–АЭС: оценка возможностей прямого ввода наноалмазов и качественный анализ	85
4.3.2. ИСП–АЭС: сравнение способов пробоподготовки.....	87
4.3.3. ИСП–АЭС: количественный анализ	94

4.4. Анализ нанодалмазов с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии	98
4.4.1. РФС: качественный анализ	99
4.4.2. РФС: количественный анализ	102
4.5. Определение ртути в нанодалмазах при помощи пиролитической ААС	109
4.6. Заключение из главы 4	114
ГЛАВА 5. Анализ функциональных групп на поверхности нанодалмазных частиц	117
5.1. Материалы и методы	118
5.1.1. Оборудование	118
5.1.2. Обработка результатов измерений	119
5.1.3. Реагенты	119
5.1.4. Методики обработки нанодалмазов	119
5.1.5. Методики исследований	122
5.2. ИК-спектроскопия коммерческих образцов	125
5.3. Изменение ИК-спектров нанодалмазов при высушивании	133
5.4. Модификация поверхности нанодалмазов	134
5.4.1. Воздействие кислот	134
5.4.2. Воздействие щелочей	148
5.5. Изменение ИК-спектров нанодалмазов при фракционировании	150
5.6. Заключение из главы 5	153
ГЛАВА 6. Изучение оптических свойств и определение концентрационных характеристик коллоидных растворов нанодалмазов	154
6.1. Материалы и методы	154
6.1.1. Теоретические основы термолнзовой спектроскопии	155
6.1.2. Оборудование	158
6.1.3. Обработка результатов измерений	160
6.1.4. Реагенты	161
6.1.5. Методики приготовления растворов	161
6.1.6. Методики исследований	163
6.2. Предварительные исследования	164
6.3. Определение концентрации коллоидных растворов нанодалмазов при помощи УФ-видимой спектроскопии	165
6.4. Спектрофотометрия тонких пленок нанодалмазов	167
6.5. Изменение оптических свойств фракционированных образцов	170
6.6. Определение концентрации коллоидных растворов нанодалмазов при помощи лазерной фотометрии	172
6.7. Определение концентрации коллоидных растворов нанодалмазов при помощи стационарных термолнзовых измерений	174
6.8. Фототермические и оптоакустические спектры коллоидных растворов нанодалмазов	175
6.9. Заключение из главы 6	176
ГЛАВА 7. Определение размеров кластеров в растворах нанодалмазов	177
7.1. Материалы и методы	177
7.1.1. Оборудование	177
7.1.2. Описание установки ЮМО для измерения МУРН	178
7.1.3. Теоретические основы оценки устойчивости дисперсных систем	179
7.1.4. Обработка результатов измерений	181
7.1.5. Методики	181
7.2. Оценка размеров кластеров нанодалмазов с помощью метода динамического светорассеяния	182
7.3. Сопоставление данных ДСР и ДСК	183
7.4. Оценка дзета-потенциалов кластеров нанодалмазов с помощью метода PALS	188

7.5. Оценка размеров кластеров нанодалмазов с помощью непрерывной времяразрешенной термолинзовой спектроскопии.....	190
7.6. Оценка размеров кластеров нанодалмазов с помощью фототермической и оптоакустической микроскопии.....	191
7.7. Оценка размеров кластеров нанодалмазов с помощью малоуглового рассеяния нейтронов.....	194
7.8. Заключение из главы 7.....	196
Заключение.....	197
Выводы.....	200
Благодарности.....	202
Список сокращений, терминов и условных обозначений.....	203
Список литературы.....	205
Приложение А. Характеристики коммерческих нанодалмазов.....	230
Приложение Б.....	232
Приложение В.....	237

Введение

Из многочисленных новых ультрадисперсных материалов нанодиазмы представляют собой один из самых сложных и интересных объектов. Издавна известно, что относительно крупные природные алмазы обладают уникальными физическими и химическими свойствами. При уменьшении размеров кристаллов до нескольких нанометров алмазы не только сохраняют свойства, присущие макрокристаллам, но и приобретают совершенно новые. Сильно развитая поверхность таких частиц покрыта множеством разнообразных функциональных групп, придающих им различные химические, электрохимические и оптические свойства и открывающих возможности (химические, биохимические, физические) для управления этими свойствами.

Уже довольно долгое время нанодиазмы успешно применяют в качестве шлифовальных и абразивных материалов для финишных и суперфинишных полировальных композиций, антифрикционных и износостойких присадок к смазкам, как компоненты в композиционных полимерных пленках и мембранах, металл–алмазных покрытиях и компонентов покрытий. Нанодиазмы служат для изготовления абразивостойких конструкционных материалов, а также радиационно-, озоно- и механически стойких резин, то есть используются исключительно классические свойства алмаза: твердость и химическая инертность.

Однако в последние 15 лет интерес к нанодиазмам детонационного синтеза заметно усиливается. Это связано с *принципиально новыми областями* использования нанодиазмов. Об этом свидетельствует, в частности, значительный рост числа статей, подавляющая часть которых посвящена применениям и исследованиям нанодиазмов (более 2000 на январь 2015 г) и цитирований (более 7000 без самоцитирования на январь 2015 г) по данным Web of Science (рис. 1).

Ведутся активные исследования в области создания катализаторов, сорбентов, биосенсоров на основе нанодиазмов, в биологии и биохимии, особенно их использования в медицинских целях (для лечения опухолей, внутриклеточной хирургии, изготовления полностью биосовместимых имплантантов). Отдельно отметим, что для медицинских применений наибольшее значение имеют формы нанодиазмов, способные образовывать водные коллоидные растворы. Получение и физико-химические исследования подобных форм представляют особый интерес.

В результате такого изменения круга задач, решаемых при помощи нанодиазмов, сложилась следующая ситуация. С одной стороны, технология производства нанодиазмов требует большей унификации и дальнейшего усовершенствования, которые уже невозможны без оценки большого числа физических и химических параметров продуктов, т.е. полноценной и прослеживаемой методологии анализа и испытания.

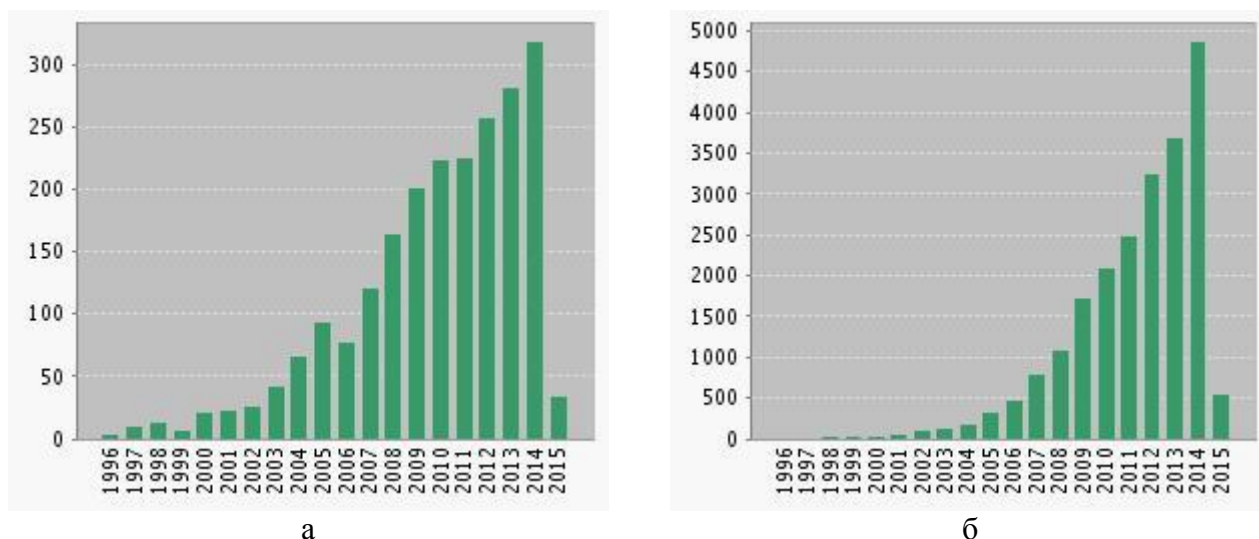


Рис. 1. Статистика за последние 20 лет по нанодиамам (критерии запроса:

Title=(nanodiamond*) OR Title=(nano-diamond*) OR Title=(ultradispersed diamond*) — по числу публикуемых статей в год (а); числу цитирований в год (б), база данных Web of Science

С другой стороны, новые направления использования нанодиамазов как перспективных материалов уже сформировались достаточно четко. Тем не менее, отсутствие единства технологии и контроля, усугубляющееся уже достаточно большим выбором разнородных по своему происхождению промышленно выпускаемых образцов, вызывает неопределенность к требованиям к качеству производимых нанодиамазных материалов и замедление их внедрения в практику. В результате возникла ситуация, в которой недостаточно полно сформулированные требования к качеству нанодиамазов, исходящие из реальных новых задач их применения, тормозят прогресс в технологии их производства, что, в свою очередь, не позволяет улучшить их свойства для решения этих задач. Таким образом, выявление параметров (групп параметров), характеризующих нанодиамазы и позволяющих в дальнейшем надежно отличать материалы друг от друга является актуальной задачей аналитической химии.

Цель и задачи работы

Целью работы являлась разработка подходов к химическому анализу и физико-химическому исследованию нанодиамазов детонационного синтеза с учетом их применения в биологии, медицине и других новых областях. Этот подход основывается на одновременном получении информации обо всей сложной структуре нанодиамазов, определяющей их свойства, учитывает особые задачи аналитического исследования наноматериала — необходимость согласованной характеристики отдельных нанодиамазных частиц, а также их порошков и их водных коллоидных растворов. В рамках этой цели исследования направлены на решение следующих задач:

1. Выбрать методы химического анализа и исследования, которые предоставляют наиболее значимую информацию о структуре нанодiamondов и их качественном и количественном составе.
2. Разработать методики и провести исследование нанодiamondов для установления набора параметров, позволяющих надежно отличать материалы друг от друга. Ввиду технологического разнообразия следует рассмотреть максимально широкий набор промышленно выпускаемых образцов нанодiamondов.

Специфика свойств нанодiamondов естественным образом определяет выбор методов анализа, использованных в настоящей работе: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), инфракрасная спектроскопия (ИК), УФ-видимая спектроскопия, спектроскопия динамического светорассеяния (ДСР), термолинзовая спектроскопия (ТЛС), оптоакустическая спектроскопия (ОАС), рентгеновская дифрактометрия (РД), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Изучена 21 промышленно выпускаемая марка нанодiamondов 8 различных производителей из разных стран.

Научная новизна работы

1. Предложены условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП-АЭС определения 68 элементов в нанодiamondах детонационного синтеза. Нижние границы определяемых содержаний для Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Sm, Sc, Se, S, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru — 1 мкг/г; As, Ge, Se, Tl — 10 мкг/г; Cs и Rb — 100 мкг/г. Относительное стандартное отклонение воспроизводимости в диапазоне 1–1000 мкг/г составляет 0.05 – 0.1.
2. Предложены условия прямого (путем сжигания сухой навески) пиролитического ААС определения Hg в нанодiamondах детонационного синтеза. Нижняя граница определяемых содержаний Hg — 10 нг/г.
3. Показано, что условия измерения порошков нанодiamondов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии обеспечивают воспроизводимые и характеристические спектры, что дает возможность достоверной идентификации большинства характеристических полос нанодiamondов. Предложен подход к отнесению полос поглощения в спектрах нанодiamondов в средней ИК-области, основанный на анализе спектров образцов после направленной химической модификации поверхности нанодiamondов. Найдено, что воздействие на разные марки нанодiamondов сильных кислот-окислителей в одинаковых условиях не приводит к

образованию поверхности с одинаковым качественным и количественным составом функциональных групп.

4. Показано, что использование метода ДСК совместно с РД, ДСР и ПЭМ позволяет следить за изменением размера кристаллитов в порошках и кластеров в коллоидных растворах наноалмазов и установить корреляцию между размерами кристаллитов и кластеров. При помощи ультрацентрифугирования получены порошки наноалмазов с минимальным размером кристаллитов.
5. Установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.
6. Предложены условия определения субмикrogramмовых и микрограммовых количеств наноалмазов в водных дисперсиях методами спектрофотометрии и фототермической спектроскопии. Из данных фототермической (термолинзовой и оптоакустической) спектроскопии водных дисперсий наноалмазов в диапазоне 400–700 нм получены спектры поглощения с минимальным влиянием светорассеяния. Оценены возможности термолинзовой спектрометрии по одновременному определению количества наноалмазов (стационарный сигнал) на уровне 0.5 мкг/мл и определению усредненного размера кластеров наноалмазов в водных дисперсиях (времяразрешенный сигнал).

Практическая значимость работы

1. Предложен комплексный анализ промышленно производимых наноалмазов детонационного синтеза на основе совместного использования широкодоступных аналитических методов: многоэлементного анализа (ИСП–АЭС и РФС), ИК-спектроскопии, ДСК, ДСР и измерения дзета-потенциала (в водных дисперсиях) и РД (в варианте обзорного фазового анализа и с расчетом размера кристаллитов).
2. Предложены простые и воспроизводимые условия пробоподготовки в методе ИСП–АЭС (прямой ввод суспензии, озоление и кислотная экстракция), ААС и РФС для анализа наноалмазов детонационного синтеза.
3. Проведено ИСП–АЭС определение 68 элементов, а также ААС определение ртути в выборке промышленно выпускаемых образцов наноалмазов детонационного синтеза из 21 образца. Показано, что все марки наноалмазов характеризуются индивидуальным и разнообразным микроэлементным составом.
4. Предложена методика направленного выделения фракций наноалмазов с наименьшим размером кристаллитов с помощью фракционирования на ультрацентрифуге.

5. Предложены условия, обеспечивающие минимальное загрязнение нанодiamondов за счет сорбции микроэлементов при проведении лабораторных испытаний и пробоподготовки, а также во время их промышленной очистки.

На защиту выносятся:

1. Выбор методов анализа нанодiamondных материалов, основанный на совместном определении: примесного состава; размера и степени агрегации в порошке и водных коллоидных растворах; функционального состава немодифицированной поверхности; концентрации в водных коллоидных растворах.
2. Использование дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с рентгеновской дифрактометрией и просвечивающей электронной микроскопией для оценки изменений размеров и абсолютных размеров кристаллитов в порошках, а также совместно с динамическим светорассеянием для оценки размеров кластеров в коллоидных растворах нанодiamondов.
3. Условия выделения фракций нанодiamondов при помощи ультрацентрифугирования и физико-химические характеристики этих фракций.
4. Способ прямого ИСП-АЭС определения элементов в нанодiamondах, а также условия пробоподготовки и результаты элементного анализа нанодiamondов с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и непламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
5. Применение ИК-НПВО-спектроскопии для анализа нанодiamondов детонационного синтеза. Результаты анализа немодифицированных образцов нанодiamondов с помощью ИК-спектроскопии и образцов после воздействия на их поверхность различных окисляющих и неокисляющих кислот.
6. Подход к определению концентрации и размера частиц в водных коллоидных растворах нанодiamondов при помощи спектрофотометрии и фототермической спектроскопии и метрологические характеристики определения нанодiamondов в водных коллоидных растворах.

Степень достоверности

Все серийно выпускаемое доступное испытательное оборудование, использованное в работе, оборудование для измерений массы и объема, включая автоматические дозаторы, входило в Государственный реестр средств измерения и имело свидетельство о поверке на момент проведения экспериментов, либо проходило необходимый периодический технический контроль уполномоченными сервисными специалистами. Кроме того, правильность и прецизионность получаемых данных обеспечивалась, где это возможно, использованием

государственных стандартных образцов, стандартных образцов с аттестованным содержанием и образцов оперативного контроля.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены на следующих мероприятиях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010» (Москва, 12–15 апреля 2010 г.); 18th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'10) (Egmond aan Zee, the Netherlands, 11–16 сентября, 2010 г.); III Международный форум по нанотехнологиям, RUSNANOTECH 2010 (Москва, 1–3 ноября 2010 г.); International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2011) (Санкт-Петербург, 4–8 июля 2011 г.); International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'12) (Thun, Switzerland, 2–6 сентября 2012 г.); The Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVIII (CSI XXXVIII) (Tromsø, Norway, 16–21 июня 2013 г.); International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013) (Санкт-Петербург, 1–5 июля 2013 г.); Второй съезд аналитиков России, (Москва, 23–27 сентября 2013 г.); 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP17) (Suzhou, China, 20–24 октября 2013 г.); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Москва, 13-18 июля 2014 г.); Объединенный семинар «Физика и химия углеродных наноструктур» (Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 5 марта 2015 г.).

Публикации. По теме работы опубликовано 20 печатных работ, из них 6 в виде статей в реферируемых журналах и 14 в виде тезисов докладов конференций.

Статьи

1. Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., Rogachev A., Proskurnin M., Korobov M., Avdeev M. Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — V. 119, № 1. — P. 794-802 (Импакт-фактор журнала **4.835**).
2. Проскурнин М.А., Волков Д.С., Горькова Т.А., Бендрышева С.Н., Смирнова А.П., Недосекин Д.А. Успехи термолинзовой спектроскопии // *ЖАХ*, — 2015. — Т. 70, № 3. — С. 227–255 (Импакт-фактор журнала **0.812**).
3. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy // *Carbon*. — 2014. — V. 74. — P. 1–13 (Импакт-фактор журнала **6.638**).
4. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Survey study of mercury determination in detonation nanodiamonds by pyrolysis flameless atomic absorption spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. — 2014. — V. 50. — P. 60–65 (Импакт-фактор журнала **1.766**).

5. Korobov M.V., Volkov D.S., Avramenko N.A., Belyaeva L.A., Semenyuk P.I., Proskurnin M.A. Improving the dispersity of detonation nanodiamond: Differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders // *Nanoscale*. — 2013. — V. 5. — P. 1529–1536 (Импакт-фактор журнала **6.739**).
6. Волков Д.С., Семенюк П.А., Коробов М.В, Проскурнин М.А. Определение наноалмазов в водных растворах методами спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии // *ЖАХ* — 2012. — Т. 67, № 10. — С. 1–10 (Импакт-фактор журнала **0.812**).

Тезисы докладов

1. Proskurnin M., Volkov D., Mikheev I., Samarina T. Analysis of Protein and Nanoparticle Solutions in Organized Media by Thermal Lensing Along with Spectrochemical Analysis / International school of quantum electronics 55th Course: Third Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale Imaging and NDE. Italy, Erice-Sicily, 5–12 October 2014. Book of abstracts. P. 26.
2. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Analytical Chemistry of Nanodiamonds and Nanodiamond Materials XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Russia, Moscow, July 13-18 2014. Book of abstracts. P. 89
3. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Mikheev I.V., Korobov M.V. Monitoring of Aqueous Fullerene and Nanodiamond Dispersions Using Photothermal and Photoacoustic Spectroscopy / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Russia, Moscow, July 13-18 2014. Book of abstracts. P. 13-18.
4. Волков Д.С., Михеев И.В., Проскурнин М.А., Коробов М.В. Комплексные методы исследования и анализа современных наноматериалов: водных дисперсий фуллеренов и наноалмазов / 12-я Международная выставка лабораторных технологий, химического анализа, биотехнологий и диагностики АНАЛИТИКА-ЭКСПО. Москва, 15 – 18 апреля 2014. Тезисы докладов. С. 15-18.
5. Волков Д.С., Проскурнин М.А. Элементный анализ наноалмазов методом ИСП–АЭС / Второй съезд аналитиков России, Москва, 23-27 сентября 2013 г. Тезисы докладов. С. 356.
6. Volkov D., Semenyuk P., Proskurnin M. et al. New analytical tool to monitor the dispersity of detonation nanodiamonds / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 32.
7. Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Korobov M.V., Volkov D.S., Belyaeva L.A., Proskurnin M.A., Rogachev A.V., Bulavin L.A. Aggregation in modified aqueous dispersions of detonation nanodiamonds as revealed by small-angle neutron scattering / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 198.

8. Волков Д.С., Проскурнин М.А., Михеев И.В., Коробов М.В. Application of photothermal and photoacoustic spectroscopy for the monitoring of detonation nanodiamonds / 17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP17), China, Jiangsu, Suzhou, October 20–24 2013, Book of abstracts. P. 219.
9. Волков Д.С. Direct Elemental Analysis of Nanodiamonds With ICP-OES / The Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVIII (CSI XXXVIII), Norway, Tromsø, June 16–21 2013, Book of abstracts. P. 90.
10. Волков Д.С., Проскурнин М.А., Коробов М.В. Direct Elemental Analysis of Nanodiamonds with ICP-OES / International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013), Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1-4 июля 2013. Тезисы докладов. С. 201
11. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Mikheev I.V., Vasil'ev D.V., Korobov M.V., Nedosekin D.A., Zharov V.P. Application of Photothermal and Photoacoustic Spectroscopy for the Monitoring of Aqueous Dispersions of Carbon Nanomaterials // Bern Open Publishing: Proceedings of the International Conference on Advanced Laser Technologies (ISSN: 2296-312X) 2012. V. 1 – Photoacoustics DOI: 10.12684/alt.1.94
12. Proskurnin M.A., Volkov D.S., Ryndina E.S., Nedosekin D.A., Zharov V.P. Signal Enhancement in Disperse Solutions for the Analysis of Biomedical Samples by Photothermal Spectroscopy // Bern Open Publishing: Proceedings of the International Conference on Advanced Laser Technologies (ISSN: 2296-312X) 2012. V. 1 – Laser diagnostics and spectroscopy DOI: 10.12684/alt.1.82
13. Volkov D., Avramenko N., Belyaeva L. et al. Formation, distraction and drying of the «secondary structure» in detonation nanodiamonds / Advanced Carbon Nanostructures, 10th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». — Vol. 36. — St. Petersburg, Russia, 2011. — P. 203.
14. Volkov D.S., Ryndina E.S., Proskurnin M.A., Korotkov A.S., Zuev B.K. Application of Transient Photothermal-Lens Spectrometry for Characterizing Concentrational and Size Parameters of Solutions in Chemical Analysis / 18th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'10), Netherlands, Egmond aan Zee, September 11-16, 2010. Book of abstracts. P. 104

Личный вклад автора. Все эксперименты продуманы, выполнены, обработаны, интерпретированы и оформлены автором лично, за исключением обработки и интерпретации данных экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов и регистрации фотографий ПЭМ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 238 страницах машинописного текста и содержит 70 рисунков, 59 таблиц и список литературы из 306 наименований.

ГЛАВА 1. Современное состояние исследований свойств наноалмазов детонационного синтеза (обзор литературы)

В начале 1960-х годов в СССР группа исследователей (В.В. Даниленко, К.В. Волков, и В.И. Елин, РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск) под руководством академика Е.И. Забабахина [1] обнаружила примеси микроскопических алмазов в продуктах ударного сжатия графита и сажи. Из-за секретности и отсутствия интереса промышленности к открытию его ждала достаточно сложная судьба, подробно изложенная в работе [1]. Работы в этой области в СССР были известны ограниченному кругу исследователей и оставались практически неизвестным мировому научному сообществу вплоть до 1988 года, когда вышла первая печатная работа советских исследователей [2]. В ней изложен законченный технологический результат, фактически технология производства алмазов с диаметром кристаллита порядка нескольких нанометров. В это же время свои результаты опубликовала совместная американско-германская исследовательская группа [3], причем эта статья в силу доступности стала известна гораздо шире советской. Тем не менее, в настоящее время приоритет советских исследователей в открытии наноалмазов практически не оспаривается.

Создание технологии производства инициировало большое количество теоретических и экспериментальных работ по синтезу и исследованию наноалмазов. Три научно-исследовательские группы в СССР внесли основной вклад в ее разработку: академика РАН Г.В. Саковича, проф., руководителя НПО «Алтай» А.М. Ставера и руководителя института гидродинамики СО РАН, ректора Технического университета, академика РАН В.М. Титова. Отметим, что работы по детонационному синтезу проводились в институте физической химии АН СССР А.Н. Дреминым с сотрудниками, на Украине в институте проблем материаловедения [4, 5], а также К.В. Волковым, В.В. Даниленко и В.И. Единым [6].

1.1. Терминология

Поскольку отдельные первичные кристаллы наноалмазов представляют собой квазисферические частицы, здесь и далее под размером наноалмазов мы будем понимать их диаметр. В мировой литературе до сих пор нет единого устоявшегося термина для обозначения алмазов с размером порядка 5 нм. Долгое время широко использовался термин «ультрадисперсные алмазы» (УДА, «ultradispersed diamonds»), популярный в отечественной литературе до сих пор, однако в последнее время все чаще применяют термин «наноалмазы» (НА, «nanodiamonds», ND) или более конкретно «детонационные наноалмазы» (ДНА, «detonation nanodiamonds», DND), если исследователи хотят подчеркнуть именно

детонационный метод синтеза этих объектов. Наряду с указанными терминами иногда встречаются и такие названия, как «nanocrystalline diamonds» и «ultrananocrystalline diamonds» (UNCD). Мы будем пользоваться термином «наноалмазы».

Детонационный синтез, о котором кратко будет рассказано ниже, также не является единственным способом создания алмазов столь малых размеров. Наноалмазные зерна образуются в процессе формирования поликристаллических алмазных пленок, получаемых методом физического осаждения из газовой фазы. Авторы [7] изучали образование наноалмазов под действием мощных коротких лазерных импульсов. Возможно получение наноалмазов при помощи лазерной абляции в жидкостях [8]. Наноалмазы обнаружены в межзвездной среде [9], где они могут составлять до 20% углерода [10, 11], метеоритах [12, 13], во льдах [14]. И хотя эти виды наноалмазов чрезвычайно интересны сами по себе, в работе мы остановились на наноалмазах детонационного синтеза и все дальнейшие сведения будут относиться именно к ним, если специально не оговорено иное.

1.2. Получение наноалмазов

Наноалмазы детонационного синтеза получают путем взрыва смеси тринитротолуола с гексогеном (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексаном) или октогеном (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктаном). Взрыв проводят в специальной камере из нержавеющей стали в бескислородной атмосфере. Непосредственно в ударной волне давление достигает 20–30 ГПа, температура — 3000–4000 К [15]. На очень короткое (суб-микросекундное) время [16] алмаз становится термодинамически более выгодной фазой, чем углерод. Теоретические расчеты показали, что оптимальными условиями образования наноалмаза является относительно высокое давление и низкая температура продуктов детонации в точке Чепмана–Жуге [17]. Поэтому для увеличения выхода наноалмазов используют охлаждающий агент, в качестве которого используют инертные газы (Ar, N₂, CO₂), воду, водные эмульсии и лёд. Количество охлаждающего агента подбирают таким образом, чтобы достигалась оптимальная скорость охлаждения смеси после детонации составляющая 3000–4000 К×мин⁻¹. В результате взрыва получается сложная смесь из наноалмазов (4–20 мас.%), органических веществ и неалмазных форм углерода. Средний размер (диаметр) первичной наноалмазной частицы составляет 4–5 нм, большинство имеет диаметр от 2 до 20 нм [18–21]. Для извлечения наноалмазов из продуктов взрыва (шихты) используют многоступенчатый процесс [17], включающий стадии окисления (для этого используют смеси на основе HClO₄, HNO₃, оксидов азота, H₂O₂, O₃, CrO₃, K₂Cr₂O₇, и так далее). В результате неалмазные формы окисляются, а более устойчивые алмазные частицы остаются.

Однако вопрос о том, происходит ли синтез алмазов непосредственно во фронте волны из отдельных атомов углерода или за ней вызывает дискуссию. Теоретически расчеты [22] показывают, что энергии ударной и детонационной волн недостаточно для полной атомизации взрывчатого вещества, поэтому высказываются предположения о том, что ударная волна вызывает частичный разрыв связей с образованием фрагментов, состоящих из нескольких атомов углерода, которые, конденсируясь, формируют алмазное ядро.

1.3. Традиционные области применения наноалмазов

Наноалмазы сочетают в себе 2 важных свойства — твердость и устойчивость макрокристаллического алмаза и высокую дисперсность. Поэтому первым и наиболее очевидным применением наноалмазов стало их использование в качестве наноматериалов технического назначения: абразивных материалов для финишного полирования, компонентов антифрикционных и износостойких присадок к смазкам, абразивостойких конструкционных материалов. Большая площадь поверхности наноалмазов (250–420 м²/г) открывает большие возможности для создания композитных материалов на основе металлов и полимеров [23–26]. Наноалмазы с успехом применяются в качестве прекурсоров роста CVD алмазных пленок [27] и для создания композитов с высокой теплопроводностью [28, 29].

1.4. Перспективные области использования наноалмазов

Физико-химические свойства (механическая прочность, химическая инертность и одновременно возможность управляемой функционализации, узкое распределение размеров первичных частиц и др.) наноалмазов позволят говорить о перспективности их использования в биологии, биохимии и медицине. Поэтому в последние годы стало появляться большое количество исследовательских работ в этом направлении.

Важный вопрос в данном контексте — биологическое действие наноалмазов. Этот весьма важный вопрос изучается уже довольно длительное время [30]. Исследования последних лет показывают, что наноалмазы обладают низкой токсичностью для клеток млекопитающих (нейронов [31, 32], легочного эпителия [31, 33, 34], клеток крови [35, 36], фибробластов [33, 34], тканей яичников китайского хомячка¹ [37], других типов клеток [38–41]). При этом клетки растут на наноалмазном субстрате без изменения своей морфологии, что делает его идеальным для различных биомедицинских применений, платформ для иммобилизации культивируемых клеток, исследований стволовых клеток, инженерии костной ткани [42]

Отметим отдельно исследования, связанные с культивированием нейронов на поверхности наноалмазной матрицы [32, 43–45]. Проведенные исследования показали, что нейроны

¹ Клеточная культура, широко используемая при исследованиях в генетике, биологии, медицине, токсикологии и производстве рекомбинантных белков.

прекрасно растут на наноалмазных подложках, образуя нейронные сети и сохраняя свою функциональность и возбудимость. Более того, наноалмазы с различной предварительной обработкой поверхности способствуют различной дифференцировке нервных стволовых клеток [44, 45]. Это позволяет отказаться от традиционных белковых подложек, обладающих низкой биосовместимостью (из-за применения чужеродных организму белков), и открывает новые возможности создания медицинских имплантантов для восстановления функций центральной нервной системы и лечения нейродегенеративных болезней, в частности, болезнью Паркинсона и Альцгеймера [44].

Исследования *in vivo*, проведенные на мышах [46-48] показали, что наноалмазы накапливаются в печени, легких, костях, селезенке, сердце, а затем медленно выводятся из организма. Относительно токсичного воздействия на указанные органы однозначных данных пока, к сожалению, нет.

Еще одна крупная перспективная область применения наноалмазов — использование их в качестве маркеров в биологических объектах (биосовместимых квантовых точек) за счет наличия центров окраски в кристалле наноалмазов [40, 49-51]. Способность наноалмазов к флуоресценции открывает возможности их использования в сверхразрешающей флуоресцентной микроскопии дальнего поля [52]. Флуоресцентные алмазы можно разделить на 2 типа. Первые обладают собственной флуоресценцией за счет дефектов кристаллической решетки, создаваемых в основном примесями азота [53] (центры азотной вакансии, $(N-V)^0$ и $(N-V)^-$) и кремния $(Si-V)$ [54]. Этот тип дефектов интересен тем, что его квантовый выход близок к 1, продолжительность флуоресценции составляет 11.6 нс (при 295 К) [55], содержащие его частицы очень фотостабильны, не обесцвечиваются [56], не изменяют своего спектра флуоресценции [53], поглощают на длине волны 560 нм и имеют максимум флуоресценции около 700 нм, что позволяет легко отделить их излучение от клеточной флуоресценции [56]. Однако зачастую имеющихся в исходном наноалмазе центров недостаточно для сильной флуоресценции и тогда прибегают к их искусственному созданию путем облучения электронами [57], ионами $^1H^+$ [56, 58, 59], $^2He^+$ [58, 60, 61] с последующей термической обработкой в вакууме. В принципе возможно создание и других центров окраски на основе дефектов кристаллической решетки (например, никель-азотные центры (NE8) в пленках наноалмазов, полученных термическим разложением углеродсодержащих газов (CVD алмазы), поглощающие при 745 нм и излучающие на 800 нм [62]). Собственная флуоресценция наноалмазов замечательна тем, что не требует химической модификации флуорофорными группами, зачастую токсичными, что позволяет сохранить все преимущества алмазного материала.

К сожалению, при всех своих преимуществах ионная имплантация требует специфического и дорогого оборудования и, что более важно, весьма ограничен набор длин волн поглощения и флуоресценции. Поэтому наряду с физическими разрабатываются химические методы создания флуоресцентных наноалмазов путем модификации их поверхности органическими соединениями, в частности, октадециламином [63], флуоресцеином [64], тионином [65]. Выбор органических модификаторов практически неограничен, поэтому принципиально возможно создавать частицы с любым набором линий поглощения и излучения.

В КР-спектре наноалмазов наблюдается узкая изолированная линия с максимумом 1332 см^{-1} , характерная именно для алмазной структуры, что позволяет отличить ее от подавляющего большинства КР сигналов не только других углеродных частиц, но и биологических образцов. Поэтому ее удобно использовать для получения КР изображений бактерий, тканей и клеток [66, 67].

В целом, получение и использование в биомедицинских целях флуоресцентных наноалмазов в настоящее время является одним из основных направлений в исследовании этих материалов [39, 40, 57, 63, 64, 68-76].

Обработка пучком ионов способно придать наноалмазам не только флуоресцентные, но и магнитные свойства. Это было продемонстрировано в работе [77], где они подверглись воздействию ионов ^{15}N и ^{12}C . Наноалмазы с магнитными свойствами можно также получить при смешивании с Fe или Co магнитными частицами [78] или разложении ферроцена [79] в присутствии наноалмазов, при этом образуются конгломераты из алмазного ядра и металлических наночастиц на его поверхности. Можно применять и химическую модификацию поверхности с использованием металлсодержащих органических лигандов, например Gd (III) [80]. Однако модификация поверхности может приводить к появлению нежелательных эффектов с точки зрения биосовместимости и токсичности. Полученные любым способом частицы предлагается применять в качестве контрастных агентов для магнитной резонансной томографии (МРТ) [80], для неразрушающего МРТ-контроля распределения терапевтических молекул в тканях животных и людей (аналогично [81]) и в качестве сканирующего зондового магнетометра в живых клетках [82].

Таким образом, сочетая различные виды воздействия на наноалмазы появляется уникальная возможность получить частицы с различными свойствами, например магнитные флуоресцентные [72, 82], без изменения их поверхности и, следовательно, не снижая биосовместимости.

Важным свойством наноалмазов является их способность образовывать комплексы с биомакромолекулами (биоконъюгаты) [83]. Высокая биосовместимость делает их прекрасным материалом для создания биосенсоров. Белки [84] и нуклеиновые кислоты [85, 86] способны

ковалентно [87] и нековалентно [88, 89] связываться с пленками модифицированных наноалмазов, сохраняя при этом свою активность. В сочетании с электрическими характеристиками это дает возможность использовать наноалмазные пленки для создания биосенсоров [84, 85, 90], Уже созданы прототипов биочипов на основе комплексов НА–ДНК [85, 91, 92], бактериальной люциферазой [93]; пероксидазой хрена [90]; белком обелином, хемилюминесцирующим при взаимодействии с ионами Ca^{2+} [94]. Способность наноалмазов к физической адсорбции биомакромолекул позволит использовать их в клинической протеомике в качестве эффективных твердофазных экстрагентов [89, 95]

Еще одним направлением является адресная доставка лекарственных средств. Онкологические заболевания могут проявлять устойчивость к стандартной химиотерапии. Эта резистентность часто вызвана тем, что транспортные белки быстро удаляют лекарства из клетки. Применение комплексов химиотерапевтических препаратов с наноалмазами обеспечивает доставку лекарств в обход клеточного насоса и подавляют рост злокачественных опухолей. Например, комплексы наноалмазов с доксорубицином обладают более длительным и выраженным терапевтическим эффектом, нежели свободный доксорубин [96-98]. При этом комплексы присоединяются только к раковым клеткам, и не оказывают токсического воздействия на белые кровяные тельца.

1.5. Строение алмазной частицы

Прежде, чем стать научно и практически интересным объектом, наноалмазы детонационного синтеза проходят длительный путь, включающий собственно синтез, выделение алмазной фазы и очистку от различных примесей. Все эти процессы оказывают существенное влияние на количественный и качественный состав как алмазного ядра, так и его функционального покрова. Поэтому для понимания структуры, свойств и химии наноалмазных частиц необходимо ясно представлять всю цепочку воздействий, которым они подвергаются.

Детальное изучение поверхности макрокристаллических алмазов [99] привело исследователей к идее о существовании «оборванных связей» на их поверхности. Эти химически ненасыщенные поверхностные атомы углерода обладают свободной валентностью, которая может быть насыщена хемосорбцией других элементов или реакцией с ними с образованием функциональных групп. Микрокристаллы наноалмазов образуются в крайне нестационарном режиме за очень короткое время (менее 10^{-6} с) и обладают большим количеством поверхностных дефектов. Поэтому атомы углерода на поверхности алмазных частиц не успевают стабилизировать свою электронную оболочку замыканием неспаренных электронов на соответствующие связи внутри кристалла с внутренними атомами углерода. Вместо этого стабилизация электронной оболочки происходит за счет образования различных

поверхностных групп путем реакции атомов углерода с окружающими атомами других элементов [100]. Так как в состав молекул исходных взрывчатых веществ кроме углерода входят атомы кислорода, водорода и азота, содержащие эти элементы функциональные группы и составляют подавляющую часть покрова первичных частиц наноалмазов. Таким образом, кристаллы наноалмазов, имея химически пассивное ядро классического кубического алмаза круглой или овальной формы без режущих кромок, в то же время имеют и достаточно химически активную (пусть в слабой форме) поверхностную оболочку функциональных групп (окси-, карбокси-, карбонильные и др.) [101].

На основании структурных исследований, проведенных методами рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния, предложена модель, согласно которой наноалмазная частица состоит из алмазного ядра и оболочки из аморфного углерода [102], толщиной в 3–4 атомных слоя [103]. Таким образом, частицы наноалмазов после образования заключены в оболочку из аморфного углерода и других его неалмазных форм. В результате частичной графитизации во время синтеза на алмазной поверхности наноалмазных частиц образуются графитоподобные слои [104]. При этом, судя по данным КР спектроскопии, графита на поверхности нет [105], а sp^2 -углерод связан с различными функциональными группами.

Для сферической частицы общее число составляющих ее атомов ($N_{\text{общ}}$) можно оценить по формуле [23]:

$$N_{\text{общ}} = \frac{4}{3V_0} \pi R^3, \quad (1)$$

где V_0 — атомный объем (в кристалле алмаза он составляет 5.667 \AA^3), R — радиус частицы (\AA). Тогда алмазная частица диаметром 4.3 нм состоит из ~ 7200 атомов, 6 нм — 20000 атомов, а 10 нм — 92000 атомов.

Число атомов на поверхности также можно оценить. Полагая верным следующее соотношение между поверхностной ($n_{\text{пов}}$) и объемной ($n_{\text{об}}$) атомной плотностью [23]:

$$n_{\text{пов}} = n_{\text{об}}^{2/3}, \quad (2)$$

получаем следующее выражение для оценки числа атомов на поверхности сферической частицы:

$$\frac{N_{\text{пов}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{3}{4Rn_{\text{об}}^{1/3}}. \quad (3)$$

Тогда на поверхности алмазной частицы диаметром 4.3 нм сосредоточено 1100 атомов [106], что составляет около 15% общего числа атомов.

Строго говоря, частицы наноалмазов и тем более их агрегаты не являются идеальными сферами. Однако, говоря о размере, обычно имеют в виду диаметр сферы, которой можно

описать агрегат или отдельный кристалл. В случае наноалмазами с их близкой к сферической форме первичных кристаллов такое приближение видится вполне обоснованным.

Элементный анализ показал, что алмазные кластеры содержат 85–87% углерода, 0.1–2.5% азота, 0.5–2.5% водорода, 0.5–8% несгораемого остатка, до 10% кислорода [23-26, 107-109]. Углерод находится в виде алмазной (90–97%) и неалмазной (3–10%) форм. Доля примесей в детонационных наноалмазах выше, чем в других синтетических алмазах, поэтому их влияние на физико-химические свойства наноалмазов должно быть выражено сильнее [26].

Все кислородные и водородные атомы сосредоточены на поверхности частиц [24, 107, 108, 110, 111]. Азот входит в состав нитро-групп [111, 112], амидных групп [107], а также внедряется в саму структуру алмаза. Ранее уже говорилось о том, что допирование наноалмазов азотом придает им люминесцентные свойства без модифицирования поверхности органическими флуорофорами [52, 57, 113]. В работе [114] показано, что и самопроизвольно образующиеся поверхностные группы также ответственны за флуоресценцию алмазов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен процесс частичной графитизации наноалмазов при 1100 °С, в результате доказано, что выделяющийся азот изначально находится в решётке алмаза [57, 115]. Однако природа азотных центров в детонационных наноалмазах все еще остается неясной [24, 107, 112, 116, 117]. В последнее время появляются работы, в которых делаются попытки построить теоретические модели, связывающие размер частиц и способность к флуоресценции [71].

Таким образом, видно, что поверхностные группы действительно составляют 10–14% массы образца [24]. По оценкам авторов [24] каждый поверхностный атом углерода образует связь с как минимум одним гетероатомом (H, O, N), следовательно, алмазное ядро каждой частицы покрыто плотной оболочкой из функциональных групп.

Исследование химии поверхности наноалмазов началось в СССР в начале 1980-х после разработки технологии промышленного синтеза, выделения и очистки наноалмазов [24, 26]. Обзор ранних работ, посвященных исследованиям структуры и химии поверхности макроскопических алмазов был дан Evans [118]. Отмечено, что водородсодержащие группы ($\geq\text{CH}$, $>\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) формируются при полировке алмазов маслом или обработке водородом; кислородсодержащие ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $\geq\text{C}-\text{OH}$, $\geq\text{C}-\text{O}-\text{C}\leq$) — при полировке в водной среде или нагревании в атмосфере кислорода. Фторирование приводит к образованию групп $\geq\text{CF}$, $>\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$. Но в отличие от макроскопических алмазов, в наноалмазных частицах благодаря высокому отношению числа углеродных атомов на поверхности к числу атомов в объеме влияние структуры поверхности на физические и химические свойства становится решающим. Поэтому так важно знать качественный и количественный состав групп на поверхности наноалмазов, а также их термическую устойчивость. В недавней работе впервые проведено

квантово-химическое моделирование внутреннего строения и поверхностных групп наноалмазной частицы на основе теории функционала плотности [119].

Поверхностные группы наноалмазов интересны не только с точки зрения стабильности частиц и графитизации, но так же и как исходная точка для направленной функционализации их поверхности [106-108, 110, 111, 120-130], что, как было показано ранее, важно для различных биомедицинских приложений. Варьируя состав групп, можно изменять поверхность наноалмазов от гидрофильной до гидрофобной, что позволяет получать стабильные коллоидные растворы в любой необходимой среде [23, 24, 26, 121, 131-133]. В зависимости от состава групп и условий среды меняются и их электрохимические свойства [103, 134]. Показано, что наноалмазные частицы, суспендированные в растворе, могут быть электрофоретически осаждены на субстрат [23, 24, 26, 135-141]. Большая площадь поверхности наноалмазов (250–420 м²/г) открывает большие возможности для создания композитных материалов на основе металлов и полимеров [23-26], проведения химических реакций, приводящих к образованию принципиально новых соединений [142], разделения, очистки и иммобилизации нуклеиновых кислот и белков [26, 87-89, 95, 123, 133, 143-145], транспорта антигенов и лекарственных средств [98, 146]. Изучается возможность использования наноалмазов в качестве сорбентов [95, 127] в хроматографии [147]. Окисленные формы наноалмазов могут представлять интерес в качестве основы новых катализаторов [148-155]. Есть работы, авторы которых утверждают, что поверхностные группы ответственны за некоторые абсорбционные полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах межзвездной среды. [156-160].

1.6. Коллоидные растворы наноалмазов

Уникальным свойством наноалмазов, отличающим их от макро- и микрокристаллов алмазов, является способность образовывать коллоидные растворы. В последнее десятилетие много усилий исследователей направлено на то, чтобы получить порошок или коллоидный раствор наноалмазов как можно более мелких частиц (в идеале отдельных единичных 4–5 нм кристаллов) с максимально узким распределением по размерам, поскольку именно они представляются наиболее перспективными с точки зрения медицинских свойств, о которых будет сказано ниже. Согласно современным представлениям, агрегаты наноалмазов состоят из первичных кристаллов, удерживаемых друг с другом как ковалентными, так и донорно-акцепторными связями. Размеры первичных агрегатов практически неизменны, поэтому самый очевидный путь добиться сразу обеих целей — разрушить все агрегаты до первичных кристаллов. Последние крайне устойчивы ко многим химическим и физическим воздействиям и могут быть уничтожены только в экстремальных условиях (например, длительным выдерживанием при температурах свыше 1000 °С. Однако в силу различных причин полностью

разрушить все агрегаты очень трудно. Существуют два основных подхода к решению проблемы дезагрегации наноалмазов: физическое и химическое дезагрегирование.

Физическое дезагрегирование подразумевает механическую обработку наноалмазов (длительное перемалывание смеси наноалмазов с твердыми частицами [161-163], например микросферами ZrO_2 [161]) или обработку физическими полями (ультразвуком или излучением).

Химическое дезагрегирование предполагает окисление тем или иным способом sp^2 оболочки и отдельных углерод–углеродных связей между первичными кристаллами и с или без последующей стабилизации частиц при помощи сильных кислот-окислителей [164] или нагреванием на воздухе при высоких температурах [165]. В работе [166] приводятся данные о снижении среднего диаметра агрегатов наноалмазов до 10 нм (измерения методом ДСР в среде толуола) после силилирования. По мнению авторов, это происходит в результате разрушения части водородных связей, стабилизирующих крупные агрегаты фрактальной природы. Согласно этой модели, теоретически возможно разрушение всех стабилизирующих связей и распад до первичных частиц, однако это не происходит из-за стерических затруднений. В результате реагируют только наиболее слабые связи и полной дезагрегации не происходит. В работе [167] авторы из этой же группы приводят данные о снижении размеров силилированных и аминированных образцов со 170 до 20 нм. Условия силилирования указаны в работе [168].

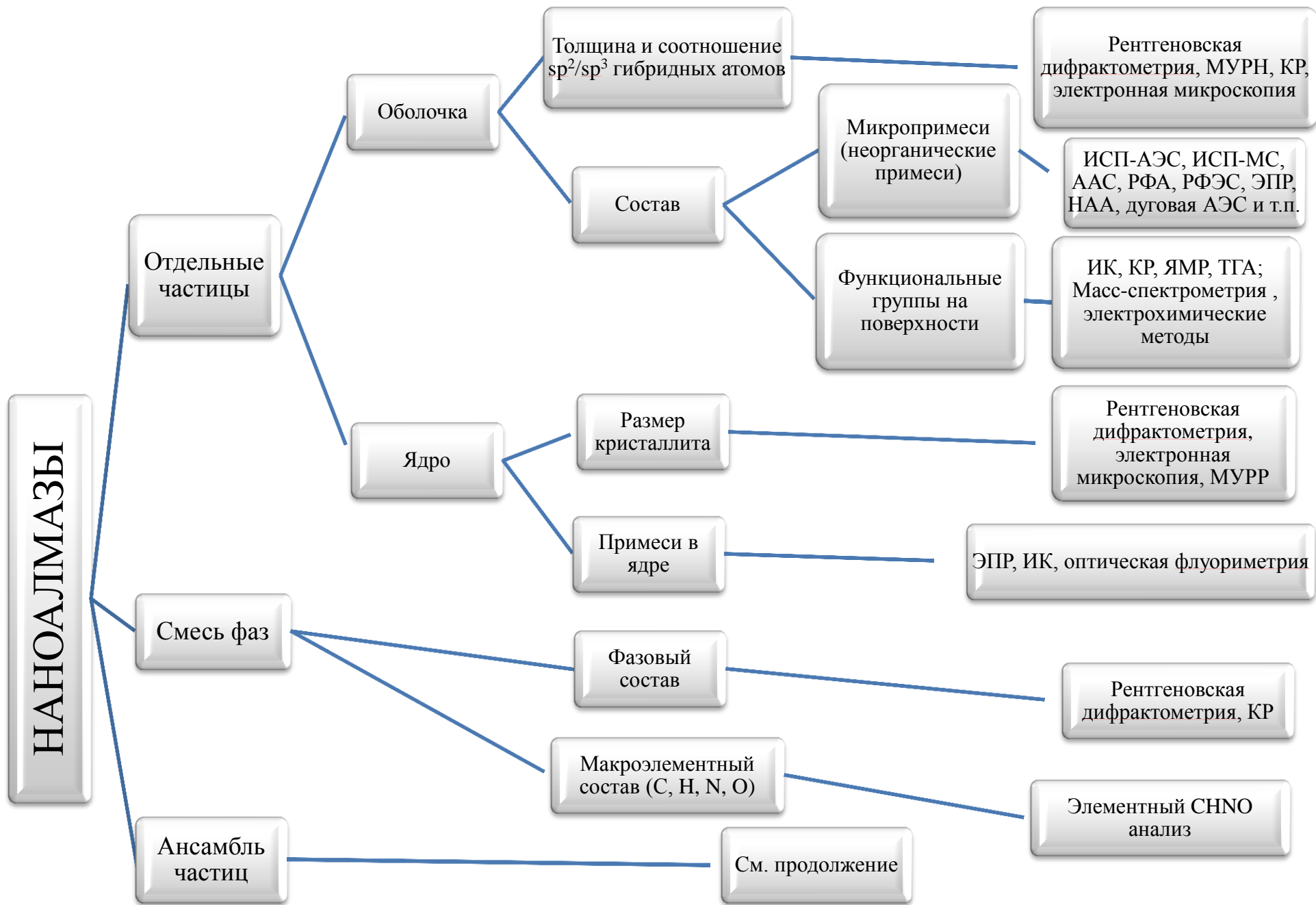
Во всех случаях выход дезагрегации далек от 100%, поэтому часто применяют фракционирование обработанной смеси для повышения содержания мелких частиц [169]. Иногда фракционирование в центрифугах применяют и самостоятельно, без предварительного модифицирования [170-172].

В коллоидных растворах наноалмазы склонны к самоорганизации [173, 174], с образованием вторичной структуры. Ван-дер-ваальсовы и/или электростатические [175] силы удерживают первичные частицы вместе, формируя кластеры в растворах и вторичную пористую структуру в гелях и порошках.

1.7. Методы анализа, характеристики и исследования наноалмазов

Как уже было сказано выше, наноалмазы представляют собой достаточно сложную и многоплановую систему, в которой необходимо контролировать большое число разнообразных параметров. Поэтому исследователи используют довольно широкий набор параметров, а, значит, и методов их установления. Наиболее многочисленными являются спектральные методы: ИК и УФ-видимая спектроскопия; Рамановская спектроскопия; флуориметрия; ЯМР; ЭПР; рентгеновская дифрактометрия; атомная спектроскопия (РФС, РФЭС, АЭС; ААС); ДСР; МУРН; МУРР. Также используется электронная микроскопия, а также ТГА и температурно-

программируемая десорбция; масс-спектроскопия. Схематично множество используемых методов, а также структурные слои наноалмазов, о которых они дают информацию, изображено на схемах ниже. Приведенные схемы не претендуют на абсолютную полноту, но показывают сложность и многослойность задачи характеристики наноалмазов и в определенной мере является структурообразующим элементом данного исследования. С другой стороны, нет и общепринятого набора параметров, которые необходимо было бы контролировать (что, в первую очередь связано с тем, что область использования наноалмазов все еще формируется).





Подавляющее большинство исследований в данной области проводились на порошках и лишь малая часть – на пленках, выращенных из осажждением суспензий, выпариванием или электрофоретически [135]. Основная проблема здесь заключается в том, что, как и любой ультрадисперсный порошок, наноалмазы состоят из агрегатов, размером порядка микрон. Большая поверхностная энергия индивидуальных частиц делает систему термодинамически неустойчивой, что и приводит к агрегации. В водных суспензиях размер агрегатов наноалмазов колеблется от нескольких десятков нанометров до десятков микрон, в зависимости от pH раствора и наличия электролитов [73, 111, 177, 178]. Агрегаты в сухих порошках имеют размеры порядка сотен нанометров. Поэтому наноалмазы возможно изучать методами, пригодными для характеристики всех нанокластеров.

Химия поверхности наноалмазов интенсивно исследовалась при помощи многочисленных методов. Кроме ИК, УФ-видимой, ЯМР и ЭПР спектроскопии, о которых подробнее пойдет речь ниже, исследователи часто использовали КР-спектроскопию [18, 114, 165, 179-184], температурно-программируемую десорбцию [111, 185, 186], термогравиметрический анализ [106, 165, 180], полярографию [187]. Отметим отдельно работы, посвященные использованию титриметрии, в которых исследователи, используя метод косвенного потенциометрического титрования гидрозолей наноалмазов в водной среде, определяли изотермы адсорбции потенциалопределяющих ионов H^+ OH^- на поверхности наноалмазов [188], а также оценивали число протогенных групп, взаимодействующих с NaOH, Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. [24, 189, 190].

1.7.1. Рентгеновская дифрактометрия

Уширение рефлексов а рентгеновских дифрактограммах использовалось для установления размера наноалмазных кристаллов с самых первых работ [111], в результате чего было показано, то размер ОКР составляет величину в среднем порядка 4–5 нм [23, 102, 161, 191-193] и может варьироваться в пределах нескольких нанометров, достигая 2–10 нм [194] и даже 2–20 нм [195] в зависимости от условий синтеза [196]. Благодаря такому малому размеру кристаллитов с одной стороны, высокой степени кристалличности с другой, и относительно узкому распределению размеров с третьей, измерение размеров на основе уширение рефлексов позволяет установить средний размер ОКР с относительно небольшой погрешностью порядка 15%. Кроме того, изучение угловой зависимости уширения дает информацию о деформациях и микронапряжениях в кристаллитах. В случае наноалмазов показано, что пластические деформации и микронапряжения в зернах наноалмазов незначительны [197], что позволяет с достаточной степенью обоснованности проводить расчеты по наиболее простой формуле

Шеррера. В целом, однако, количество работ, в которых по данным РД рассчитывались величины ОКР наноалмазов невелико.

1.7.2. ИК-спектроскопия. Анализ поверхностных групп

В чистом природном алмазе наблюдается только двухфононное поглощение (широкие полосы около 2000 см^{-1}) проявляются в инфракрасной области, однако присутствие примесей, таких как азот, или дефектов кристаллической решетки, приводят к тому, что запрещенное однофононное колебание проявляется в диапазоне $2500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Примером могут служить спектры поглощения в средней ИК-области чистого природного и синтетического алмазов, приведенные в работе [198] (рис. 2 и).

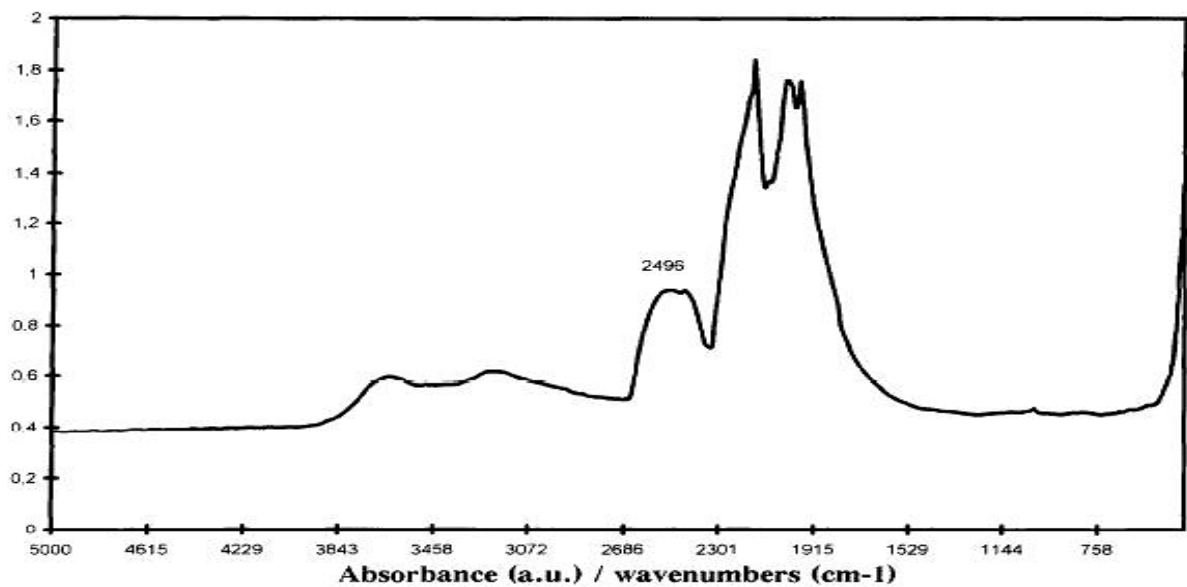


Рис. 2. Спектр поглощения в ИК области природного алмаза без примесей [198].

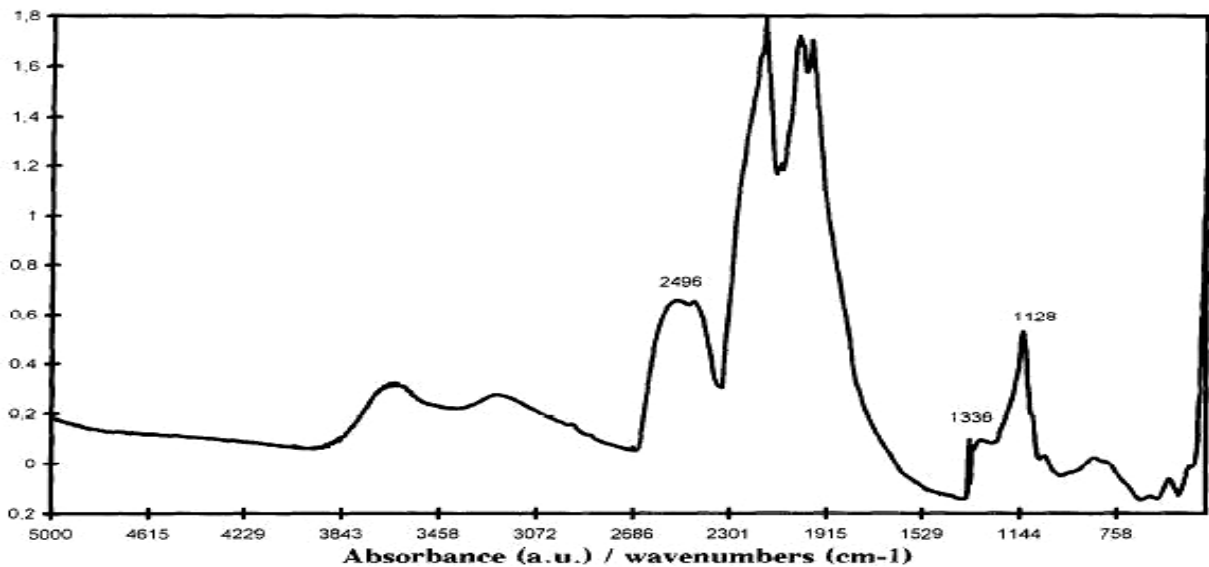


Рис. 3. Спектр поглощения в ИК области синтетического алмаза [198].

ИК-спектроскопия использовалась в самых первых работах по изучению наноалмазов [108, 111] и, в силу своей доступности, до сих пор остается наиболее распространенным методом изучения структуры их поверхности. Она используется в большинстве работ,

связанных с исследованием или модификацией поверхности [74, 88, 106, 107, 110-112, 120, 127, 132, 156-159, 180-183, 189, 199-203]. Однако адекватная расшифровка получаемых спектров до сих пор остается предметом дискуссий, особенно когда речь идет о немодифицированных органическими реагентами наноалмазах, т.е. когда нет образцов сравнения. В этом случае остается ориентироваться на табулированные области положений тех или иных функциональных групп, полученных на основе анализа органических соединений. К сожалению, большинство пиков ИК-спектров наноалмазов находится в области отпечатков пальцев ($2000-700\text{ см}^{-1}$), в которой возможно поглощение практически любых групп. Это вызывает, как будет показано ниже, большие затруднения при интерпретации, иногда приводя авторов к противоречивым выводам.

Первой работой, целиком посвященной анализу поверхности наноалмазов методом ИК-спектроскопии, с детальной расшифровкой спектров стало исследование [107], в котором изучались образцы наноалмазов двух видов: образец I — очищенные HCl, затем окисленные смесью $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$; образец II — окисленные смесью $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-50\% олеум}$. Наиболее характерным в ИК-спектре наноалмазов является полоса поглощения около 1700 см^{-1} , относящаяся к колебанию карбонильной группы. Много дискуссий вызывает химическое окружение этой группы. Так, карбонильная группа входит в состав кетонной, альдегидной или карбоксильной группы. Так, авторы [204] относят поглощение в области $1733\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ к колебаниям всех перечисленных групп, а относят поглощение при 1773 см^{-1} и 1630 см^{-1} к колебаниям карбоксильной группы. Пик 1760 см^{-1} [99] относят к колебаниям кетогруппы, имеющей жесткую структуру, так как циклогексанон поглощает на 1742 см^{-1} , а циклопентанон на 1772 см^{-1} , что согласуется с данными [205]. Другие авторы относят пик 1760 см^{-1} к колебаниям карбонильной группы в циклических ангидридах карбоксильных групп [206]. Интенсивную полосу поглощения при 1130 см^{-1} относят к колебаниям C–O–C группы простых эфиров. Такой вывод делается авторами [107] на основе таблиц характеристических частот [207] и согласуется с работами [99, 108].

Считается, что в результате окислительной обработки на поверхности образуются многочисленные кислородсодержащие группы: гидроксильные (OH), карбоксильные (COOH), карбонильные (альдегидные и кетонные), сложноэфирные, лактонные, эфирные (–C–O–C–), ангидридные (–C(O)–O–(O)C–). Относительное количество этих групп зависит от типа использованного при обработке шихты окислительного реагента [107, 108, 110, 111]. В табл. 2 сведены основные характеристические частоты функциональных групп в ИК диапазоне. Спектральные характеристики групп на поверхности наноалмазов в целом соответствуют аналогичным для групп на поверхности макроскопических алмазов и графитовых материалов

[208]. Следует отметить, что кроме колебаний поверхностных групп, в ИК спектре наноалмазов присутствуют линии, соответствующие колебаниям решетки.

Таблица 1 — Основные частоты колебаний функциональных групп в наноалмазах по данным [107]

Частота колебаний, см ⁻¹						Соответствующая колебанию группа или связь
Образец I		Образец II		I и II после обработки H ₂		
Исх.	Конвол.	Исх.	Конвол.	Исх.	Конвол.	
3430s	3558 3434 3425	3425s	3590 3425 3240	Такие же, как в исходных I и II		Связанная ν _{OH} ν _{OH} , вода, третичный спирт Связанная ν _{OH} , ν _{NH}
2980w	2965 2928 2873 2852	2961w	—	2955sh	2955 2927 2871 2852	ν _{ac} CH ₃ ν _{ac} CH ₂ ν _{ac} CH ₂ , ν CH ν _{ac} CH ₂
2925w —	—	2911w —	—	2927m 2887m	—	ν _{ac} CH ₂ , ν CH ν _{ac} CH ₂
1776m	1780 1755	1736m	1783 1759 1736 1271	—	—	ν _{C=O} в циклических кетонах, лактамах, сложноэфирных и карбоксильных группах
—	—	—	—	1697w	—	ν _{C=O} в амидах I
— 1628m — — —	— 1676 1630 — —	— 1633m	— 1663 1630 1597 —	1632m	1776 1698 1679 1632 1587 1653	ν _{C=O} в амидах I δ _{OH} воды, ν _{C=O} в амидах II ν _{NH} в амидах II
—	—	—	—	1460w	—	δ _{ac} CH ₃ , CH ₂ , CH
1261m	1334 1313 1261 1192 1130 1043 969	1217m	1395 1328 1256 1217 1125 1046 963	1333c	1379 1333 1254 1187 1130 1049 959	δ _{сим} CH ₃ , δ _{OH} δ _{CH} , D, ν _{CN} или δ _{OH} ν _{C=O} в эпоксидах, эфирах, ν _{CNH} , D, ν _{CCO} в C—OH, ν _{CC} , ν _{CN} , D ν _{ac} (C—O—C) в эфирах, δ _{OH} δ _{OH} δ _{CCC} , ν _{SCOC}
1194sh	—	—	—	—	—	ν _{C=O} в эпоксидах, эфирах, ν _{CNH} , D, ν _{CCO} в C—OH, ν _{CC} , ν _{CN} , D
1130s	—	1125s	—	1130s	—	ν _{ac} (C—O—C) в эфирах, δ _{OH}
1047sh	—	1046sh	—	1049sh	—	δ _{OH}
—	618w	—	619w	—	—	δ _{CCC} , δ _{NCO}
—	550*	—	550*	—	550*	

Обозначения интенсивностей полос: s — сильная, m — средняя, w — слабая; sh — плечо, b — широкая. Колебания: ν — валентное, δ — деформационное. D — N-индуцированный однофотонный процесс и/или дефект в структуре алмазного ядра, * отмечено соответствующее ему колебание.

Таблица 2 — Колебания основных поверхностных групп, обнаруженных в нанодиамазах

Частота колебаний, см ⁻¹	Вид колебаний	Ссылки
3200–3600	ν_{OH} в воде, отдельные гидроксильные группы и в составе карбоксильных.	[88, 107, 110, 112, 183, 202, 208]
3550	ν карбоксильных групп	[111]
3360–3320	ν_{NH} амидные группы	[107]
2800–3000	$\nu_{асим}$ и $\nu_{сим}$ C–H связь в различных группах: CH, CH ₂ , CH ₃	[106, 107, 112, 132, 183, 208]
1700–1865	$\nu_{C=O}$ в альдегидных, кетонных, карбоксильных, эфирных, лактонных группах	[88, 106, 107, 110, 112, 132, 183, 208]
1620–1640	δ_{OH} абсорбированной воды	[107, 110, 132, 183]
1460 (слабая)	$\delta_{асим}$ C–H в CH, CH ₂ , CH ₃ группах	[107, 112, 183]
1300–1450	δ C–H связь для sp ³ углерода	[210]
1270	δ (C–O–C)	[120]
~1260	ν_{CC} , ν_{CN} , N-индуцированные однофотонные процессы и/или дефекты кристаллической решетки алмаза	[107, 112]
1100–1370	ν (C–O–C) в эфирах, ангидридных, лактонных, эпоксидных группах	[88, 107, 110, 112, 208]
1120–1200	δ_{OH} в карбоксильной группе	[107, 110, 208]

В работе [107] авторы показали, что присутствие в структуре алмазного ядра примесей, таких как азот, или дефектов решетки [209] приводят к тому, что становятся возможными запрещенные однофононные колебания. Этот процесс вносит вклад в уширение спектральных линий в области 1500–1000 см⁻¹, которые значительно накладываются на пики функциональных групп [107].

1.7.3. Атомная спектроскопия. Анализ неорганических примесей

Как уже сказано ранее, нанодиамазы, синтезированные детонационным способом, представляют собой технологический продукт, содержащий не только алмазное вещество, но и различного рода примеси. Эти примеси могут быть разнообразными по своей природе и присутствовать в довольно больших количествах. Их можно разделить на несколько групп [183, 195, 211, 212]:

1. примеси, включенные в кристаллическую решетку алмазного ядра (атомы N, B, иногда металлов);
2. химически связанные с поверхностным слоем алмазного ядра (как правило, это разнообразные функциональные группы типа COO, COOH, OH, NH и т.п.);
3. физически адсорбированные (микрочастицы металлов и неметаллов, оксиды, карбиды и нерастворимые соли);

4. химически адсорбированные (газы, катионы металлов, анионы кислот).

С точки зрения элементного состава (в широком смысле) наноалмазы состоят из С, Н, О, N (суммарно 90–99%), а также атомов металлов и некоторых неметаллов (несгораемого остатка). Такие примеси появляются в наноалмазах вследствие взаимодействия взрывной волны со стенками реакционной камеры (Fe, Cr), коррозии аппаратуры во время очистки (Cr, Ti) [212] из средств инициирования взрыва (Cu, Pb, Hg) [211], а также сорбируются уже образовавшимися наноалмазами [213, 214] из вод, используемых во время их выделения из шихты и очистки (Si, Ca, Fe) [212].

Наноалмазы представляются перспективным материалом для биомедицинских приложений [215] и катализа [216-218], где контроль их чистоты особенно актуален. В первую очередь необходимо следить за содержанием микрочастиц металлов и неметаллов, так как они даже в небольшом количестве могут оказать существенное воздействие на биологические и каталитические процессы. Такие металлы, как Cu, Cr, Ni, Zn, Cd, Hg, Ag и другие, а также неметаллы, например, As, могут быть токсичными, особенно в виде наночастиц. Это подтверждает большое количество исследований недавнего времени, например, для Cu [219], Ag [220], Zn [221, 222], Ti [223] и т. п.

Однако неочевидно, что токсичность, наблюдаемая в случае индивидуальных наночастиц или кластеров металлов будет проявляться в случае их нахождения на поверхности других частиц. Подобные исследования проводились для многих наночастиц, включая углеродные наноматериалы, особенно нанотрубки [224-227], из-за их возрастающего использования в медицине и связанных с ней областях. Исследователи обнаружили, загрязнения металлов играют важную роль при оценке рисков использования этих материалов [225, 226].

Что касается наноалмазов, исследования *in vivo* на мышах [46-48, 228] показали, что наноалмазы накапливаются в легких, печени, костях, селезенке и сердце. А затем медленно выводятся из организма. Вместе с тем эти эксперименты не прояснили вопрос о токсичном влиянии наноалмазов на указанные органы. Тем не менее, учитывая токсичность металлических наночастиц, представляется важным учитывать их наличие на поверхности наноалмазов.

Также недавние работы показали, что комплексы наноалмазов с некоторыми металлами проявляют каталитическую активность, в частности в случае Pt (5–15% масс.) [229]; Pd (3–15% масс. [229, 230]; 0.5–5% масс. [231]); Au (2% масс.) [231]; Ni (7% масс.) [232, 233]; Fe (6–7% масс.) [234, 235]. В приведенных исследованиях авторы внедряли металлы искусственно, а их концентрацию измеряли с помощью рентгеновского микроанализа [229, 230] или ААС [231, 235]. Также установлено, что каталитическая активность сильно зависит от состава комплексов наноалмаз-металл [232] и наибольшая роль принадлежит образованию металлических частиц на

поверхности наноалмазов [231]. Более того, примеси изменяют такие свойства наноалмазов, как термостойкость и устойчивость к окислению [236, 237]

Однако до сих пор вопросу классического химического многоэлементного анализа наноалмазов не уделялось должного внимания, хотя о важности этого параметра вследствие возможного влияния на физико-химические характеристики наноалмазов некоторые исследователи говорили еще в самом начале исследований этого объекта [111, 212]. Систематических исследований по данному вопросу не проводилось, а имеющиеся данные носят отрывочный и неполный характер и приводятся авторами как второстепенные. Часто при оценке чистоты образцов ограничиваются измерением массы несгораемого остатка [111, 161, 212, 238-240], многие коммерческие производители наноалмазов включили этот параметр в число паспортных характеристик. Некоторые исследователи наряду с массой несгораемого остатка приводят общее содержание металлических примесей [236, 238]. Однако на наш взгляд такие обобщенные показатели, будучи полезными сам по себе, не дают удовлетворительной картины чистоты наноалмазов. Вероятно, такое положение связано с тем, что пока еще необходимость строгого контроля чистоты получаемых препаратов наноалмазов в связи с неопределенными конкретными технологическими приложениями фактически не стоит. С другой стороны, это может порождать порочный круг: пока нет контроля содержания следовых элементов нет и самих новых применений.

Тем не менее, в последнее время ситуация изменяется. Относительно немногочисленные исследования, касающиеся микропримесного состава наноалмазов, показали, что металлические примеси состоят из соединений Fe, Cr, Ni, Al, Na, K, Ca, Ti, Pb и др., неметаллические — из Si, B ([165, 183, 212, 240, 241]), иногда обнаруживают Cl, S [186]. По мнению некоторых авторов, от таких элементов, как Fe и Cu наноалмазы полностью очистить невозможно [111, 195, 212]. К настоящему времени подробных исследований относительно элементного анализа наноалмазов нами в литературе не обнаружен, в то время как явно назрела необходимость знать состав наноалмазов надежно и точно.

Разработка удобного и надежного аналитического инструмента является важным этапом на пути унификации свойств наноалмазов и улучшения технологии их производства. Поэтому к методу анализа микропримесей предъявляются соответствующие требования — он должен быть в первую очередь многоэлементным и достаточно точным и чувствительным, желательна минимальная пробоподготовка и экспрессность анализа. Этим требования в той или иной степени удовлетворяют методы атомной спектроскопии, которые, как правило, и использовались исследователями. В частности, примесные элементы определяли при помощи дуговой АЭС [111], энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии [165, 242], масс-спектрометрией вторичных ионов [186], рентгеноспектральным микроанализом [212, 236],

РФЭС [241]. Также предложено количественно определять содержание металлических примесей на основе измерений магнитной восприимчивости образцов [243]. Методом ЭПР авторы [244, 245] установили наличие примесей Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и полуколичественно оценили изменение содержания примесей в зависимости от метода синтеза и последующей обработки. Совсем недавно, параллельно с исследованиями, изложенными в данной работе, Нестеренко с соавторами опубликовали результаты достаточно полного исследования микропримесного состава наноалмазов при помощи ИСП-МС [246].

1.7.4. ЯМР и ЭПР спектроскопия

Спектроскопию ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса (ЯМР и ЭПР) для изучения наноалмазов использовали относительно мало, однако полученные данные позволили значительно расширить наши знания о структуре их поверхности. Так, при помощи ЯМР спектроскопии на различных ядрах (^1H , ^{13}C , ^{15}N) надежно установлено присутствие CH , CH_3 , и CH_2 групп в составе различных группировок, таких как $\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{O}=\text{CH}_2$, $\text{O}-\text{CH}$, OH , NH_2 , NH и других [247-250].

На основе данных, полученных в работе [251], предложено рассматривать НА частицу как состоящую из 3 частей: центрального алмазного sp^3 -гибридного ядра, частично покрытого sp^2 атомами фуллереноподобного углерода и различными функциональными группами. В работе [252] на основе исследований при помощи твердофазной ЯМР была предложена модель строения алмазной частицы.

В работе [247] авторы впервые проследили изменение параметров ЯМР спектров в широком интервале температур (72–380 К). Кроме того, они комплексно использовали данные ^1H , ^{13}C ЯМР, ЭПР и КР спектроскопии для описания химического строения НА частиц. Подробное исследование наноалмазов ЯМР спектроскопией проведено в работе [249].

Отметим, что есть работы [253, 254], в которых авторы не обнаружили в спектрах наноалмазов пика с химическим сдвигом ~ 120 ppm, соответствующего sp^2 -углероду.

ЭПР спектроскопия позволяет подробно изучать электронные свойства нанографитовых порошков, полученным высокотемпературным отжигом наноалмазов. Совместное использование электронной микроскопии, ^{13}C ЯМР, ЭПР, КР и рентгенофазовой спектроскопии и позволило изучить электронные свойства наноалмазов [114, 247, 255-257] и установить, что высокая концентрация парамагнитных центров ($10^{18}-10^{20}$ спин г^{-1}) объясняется структурными дефектами в ядре алмазного кластера, называемыми оборванными $\text{C}-\text{C}$ связями. Такое большое число неспаренных электронов позволяет считать наноалмазную частицу мощным множественным радикалом. Кроме того, методом ЭПР обнаружены примеси азота и металлов (Fe (III), Ti , Cr) на поверхности кластеров, что позволяет использовать его как метод контроля

степени очистки наноалмазных порошков [244, 245, 247]. Тем не менее, высокая цена оборудования и небольшой круг контролируемых примесей существенно ограничивают возможности метода для целей контроля чистоты.

1.7.5. УФ-видимая спектроскопия

К настоящему моменту исследователи относительно редко использовали УФ-видимую спектроскопию для исследований наноалмазных порошков и коллоидных растворов. Тем не менее, ряд работ представляет довольно большой интерес.

Изучение пленок [18-20], толщиной около 200 нм, осажденных из водных суспензий на пластины плавленого кварца показало, что линейный коэффициент поглощения α составляет 10^3 – 10^4 см⁻¹ в диапазоне 200–1000 нм, что на несколько порядков больше, чем коэффициент поглощения монокристаллов алмаза в том же спектральном диапазоне. С другой стороны, зависимость $\alpha(\lambda)$ и абсолютные значения величин практически совпадают с аналогичными характеристиками алмазоподобных пленок [258].

Однако найти ширину запрещенной зоны алмазного порошка, используя зависимость

$$\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu), \quad (4)$$

не удалось, поскольку спектр поглощения не интерполируется линейной функцией. Это распространенная ситуация для аморфных материалов. В этом случае используют энергию, при которой поглощение составляет 10^4 см⁻¹ [259]. Используя такой критерий, авторы вычислили, что ширина запрещенной зоны наноалмазного порошка составляет 2.06 эВ против 5.5 эВ для монокристаллического алмаза, край оптического поглощения которого находится на 225 нм. В зависимости от соотношения sp^2/sp^3 связей, ширина запрещенной зоны алмазоподобных пленок может быть значительно меньше. Например, в [260] найдено, что ширина запрещенной зоны для аморфного углерода, содержащего 86% атомов с sp^3 -связями и 14% с sp^2 -связями составляет около 2 эВ и уменьшение числа sp^2 атомов увеличивает ширину запрещенной зоны.

Таким образом, сильное поглощение наноалмазных порошков в видимой области спектра и отличия в запрещенных зонах порошков и монокристаллов алмазов объясняется наличием аморфной sp^2 -фазы. Исследования методами комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции [18] установили, что аморфная фаза локализована на поверхности наноалмазных кластеров. Этот факт имеет существенное значение для понимания структуры и агрегационных свойств наноалмазных частиц. Кроме того, наличие аморфного углерода на поверхности наноалмазов изменяет их свойства и ограничивает области их применения. Поэтому разработаны и продолжают разрабатываться [180] способы удаления неалмазного углерода

В работе [109] показано, что поглощение наноалмазов зависит и от количества дефектов А-типа, что в свою очередь зависит от состава исходной взрывчатой смеси

(тринитротолуол + гексоген). Дефект А-типа можно наблюдать по характерному пику поглощения порошков наноалмазов в области 303–309 нм. Для образцов, полученных из смеси с низким содержанием гексогена (30 мас.%), указанный пик в спектре не наблюдается. Однако и выход продукта в этом случае ниже.

После того, как наноалмазы были использованы в качестве исходного материала для производства углерода с луковичной структурой [261, 262], исследователи изучили спектр поглощения водных растворов наноалмазов в диапазоне 200–500 нм. Они обнаружили, что поглощение монотонно возрастает с уменьшением длины волны, но не смогли найти объяснение этому явлению. Более подробно этот эффект изучили в работе [224], где авторы исследовали оптические свойства коллоидных растворов детонационных наноалмазов в диапазоне 0.2–1.1 μm и объяснили эффект резкого возрастания поглощения на краях спектрального диапазона поглощением излучения на цепочках димеров (так называемых цепочках Панди), расположенных на поверхности одиночной наноалмазной частицы. Также авторы проанализировали влияние распределения частиц по размерам в гидрозолье на соотношение рэлеевского рассеяния и поглощения света наноалмазными частицами в указанном диапазоне. Этот же вопрос активно изучался экспериментальными и расчетными методами в работах [263].

Стоит отдельно отметить работу, посвященную исследованию нелинейных оптических свойств суспензий наноалмазов [264]. Авторы обнаружили, что нелинейные свойства углерода с луковичной структурой сильнее, чем у наноалмазов. Во многом это объясняется нелинейным поглощением, что приводит к сильному эффекту оптического ограничения. Исследователи также показали, что коэффициент поглощения суспензий углерода с луковичной структурой в видимой и ближней ИК области гораздо больше, чем у суспензий наноалмазов.

Наличие оптического ограничения у гидрозольей наноалмазов подтверждено и исследовано методом z-сканирования в работе [265]. Авторы использовали наноалмазы с модифицированной поверхностью [133]. Возникающее в гидрозолях оптическое ограничение они объясняют нелинейным рассеянием мощного лазерного излучения на паровых пузырьках, которые возникают при передаче жидкости энергии, поглощенной углеродным материалом, а также при сублимации частиц углерода. Показано, что исследованные гидрозоли наноалмазов имеют высокую оптическую прочность и могут быть использованы в качестве надежных ограничителей лазерного излучения.

В работе [172] исследователи смогли путем фракционирования растворов на центрифуге получить фотонные кристаллы из наноалмазов.

1.7.6. Титриметрия

В отсутствие образцов сравнения проводить количественный анализ содержания функциональных групп спектральными методами невозможно, так как они все требуют установления градуировочной зависимости. С другой стороны, создание образцов сравнения невозможно без методов их аттестации. Теоретически возможно разорвать этот замкнутый круг с помощью химических методов анализа — титриметрии с различными способами индикации конечной точки титрования. К сожалению, работ в этой области очень мало и все они связаны с использованием только одной разновидности метода — потенциометрического титрования в водных растворах. Это наиболее очевидный путь, т.к. из данных ИК и ЯМР спектроскопии следует, что на поверхности наноалмазов преобладают ОН и СООН группы, следовательно, наноалмазы обладают протоно-донорными или протоно-акцепторными свойствами и могут быть оттитрованы.

1.7.7. Полярография

Полярография, как и титриметрия, является методом количественного анализа, не требующим стандартных образцов наноалмазов. Тем не менее, это очень редко используемый метод, т.к. он требует еще более аккуратного и методичного подбора условий. Как и в случае титриметрии, остается проблема оценки правильности получаемых результатов. Тем не менее, потенциально этот метод, особенно в его современных вариантах (инверсионной вольтамперометрии) способен хотя бы частично решить проблему количественного анализа функциональных групп. Авторы [187] считают, что в большинстве случаев на поверхности присутствуют хинонные (потенциал восстановления от -0.6 до -0.9 В), лактонные (-1.1 В) и карбоксильные группы, характеризующиеся волнами восстановления в достаточно широком диапазоне потенциалов в зависимости от природы радикала, с которым связана группа (от -1.2 до -2.3 В). Можно отметить, что волны восстановления карбоксильных групп, связанных с предельными алифатическими радикалами, смещаются в сторону более электроотрицательных потенциалов (от -2.3 до -2.5 В). В интервале между этими значениями (от -1.4 до -2.3 В) восстанавливаются карбоксильные группы, радикалы которых содержат двойные связи, или несколько карбоксильных групп. Полярографический анализ нескольких партий УДА показал, что количество и относительная интенсивность волн восстановления сильно отличается у различных партий, одной из причин чего могут быть неодинаковые условия их очистки. Изучив влияние термообработки в атмосфере аргона на состав поверхностных групп исследователи обнаружили, что термообработка при 473 К и выше в атмосфере аргона приводит к значительному уменьшению интенсивности волн восстановления, что, по мнению авторов,

свидетельствует о снижении концентрации функциональных групп на поверхности алмазов вплоть до их полного исчезновения при температуре 973 К.

Отметим, что собственно электрохимические свойства наноалмазов (их поведение в электрохимических системах, влияние на осаждение металл-наноалмазных покрытий и т.п.) изучаются весьма интенсивно, но детальное рассмотрение этого вопроса, выходит за рамки данного обзора.

1.8. Заключение из главы 1

Обзор литературы показал, что, несмотря на значительное число исследований, в них недостает представительности и систематичности в выборе образцов, поскольку доступные на текущий момент наноалмазы сильно различаются по своим характеристикам в зависимости от производителя, поэтому многие из сделанных выводов не могут распространяться на все марки наноалмазов. Проблема неоднородности состава и свойств наноалмазов детонационного синтеза часто приводит к невоспроизводимости результатов исследований. Ввиду технологического разнообразия исследуемых материалов и разнообразия их новых областей применения в биологии и медицине следует рассмотреть максимально широкий набор промышленно выпускаемых образцов наноалмазов.

Кроме того, несмотря на значительное число содержательных исследований свойств наноалмазов, характеризовать эти свойства по-прежнему достаточно сложно, поскольку наноразмер, значительные адсорбционные свойства наноалмазов, сложная и не до конца отработанная технология производства вызывают необходимость сочетания различных методов анализа и исследования, которые должны предоставлять наиболее значимую информацию о качественном и количественном составе наноалмазов, что до сих пор не реализовано.

В результате представляется важным провести исследование наноалмазных материалов при помощи совместного использования разных по предоставляемой информации методов, позволяющих определить (или оценить) аналитические и физико-химические характеристики всех слоев сложного наноалмазного объекта: алмазного ядра частицы, поверхностных слоев и функциональных групп в этих слоях, микропримесного состава, размера и степени агрегации наноалмазных материалов в порошках, гелях и дисперсиях, а также коллоидных свойств наноалмазов в их водных растворах. Такое комплексное исследование с упором именно на разработку условий аналитического определения, по имеющимся данным, сделано до сих пор не было.

Таким образом все эксперименты, сделанные в этой работе, базируются на литературном материале, но расширены на (1) одновременное определение разных параметров наноалмазов одного типа, (2) разработку ранее не реализованных методологических приемов аналитического

определения компонентов наноалмазов и (3) анализ большой выборки производимых промышленно наноалмазов детонационного синтеза. Последующий экспериментальный материал приведен в работе согласно изложенной выше логики исследований. Вначале проведена оценка размеров кристаллических ядер наноалмазных частиц и степени их агрегации (глава 3). Далее проведена разработка условий пробоподготовки и анализа неорганических примесей на поверхности наноалмазных частиц (глава 4) и функциональных групп на их поверхности (глава 5). Затем для охарактеризованных таким образом наноалмазов изучены оптические свойства и проведено определение концентрационных характеристик их коллоидных растворов (глава 6). Наконец, проведено определение размеров кластеров в растворах наноалмазов и их сопоставление с данными о твердых материалах (глава 7). Более конкретные задачи каждого этапа исследований сформулированы в главах работы.

ГЛАВА 2. Общие материалы и оборудование

В этой главе описаны материалы и оборудование, которое было общим для многих экспериментов этой работы, независимо от конкретных задач. Детальное описание материалов, методов, оборудования и методик, использованных в рамках конкретного блока исследований, дано в соответствующих главах.

2.1. Образцы наноалмазов

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные наноалмазы различных производителей. Полный список выбранных торговых марок с указанием их производителя, и кратким обозначением, использованным в данном исследовании, приведен в таблице 3. В ряде экспериментов использовали отдельные марки наноалмазов, что отдельно отмечено в соответствующих главах.

Характеристики наноалмазов, указываемые производителями (паспорта), приведены в приложении А. Все образцы наноалмазов, за исключением SDND, WND, и Nanopure G01, поставлялись в виде воздушно-сухих (т.е. высушенных до постоянной массы при температуре и влажности лабораторного помещения по терминологии ГОСТ 27593-88 (2005) [266]) порошков. Образец SDND представлял собой водный коллоидный раствор без осадка с концентрацией 5% мас., Nanopure G01 — суспензию в воде, WND — гелеобразную водно-наноалмазную пасту. При необходимости эти образцы высушивали.

С точки зрения задач данного исследования важно было использовать различные по месту и технологии производства наноалмазы. Однако информация о конкретных стадиях технологического цикла является по большей части закрытой. Из литературы известно, что наноалмазы марки NanoAmando после выделения и очистки подвергаются ультразвуковой обработке, а затем длительному механическому дроблению в шаровых мельницах (перемалывающим элементам служат шары из ZrO_2) [161]. Наноалмазы SDND получают методом химического диспергирования (диспергирование происходит вследствие многоступенчатой обработки сильными окисляющими кислотами с катализатором) с последующей глубокой очисткой от катионов и анионов при помощи хроматографии и электрофореза [164]. Наноалмазы WND подвергают воздействию другой кислотной смеси и не очищают столь тщательно. Наноалмазы марки RUDDM после выделения модифицируют неорганическими реагентами (для удаления поверхностных примесей) и фракционируют по размерам частиц. Относительно других марок наноалмазов информации по производству нет, но можно уверенно утверждать, что технологический цикл в каждом случае имеет свои особенности.

Таблица 3 — Торговые марки нанодиазидов детонационного синтеза, использованные в работе, с указанием их производителя и обозначения в работе.

Обозначение	Торговая марка НА и описание производителя	Производитель
RUDDM (1) ^a RUDDM (2) ^a RUDDM (3) ^a RUDDM нефракционированные RDDM	Модифицированные нанодиазиды марки RUDDM, фракция 0–150 нм Модифицированные нанодиазиды марки RUDDM, нефракционированные Модифицированные нанодиазиды марки RDDM, фракция 0–125 нм	«Реал Дзержинск», г. Дзержинск, Россия
SDND WND G G01 G02 G01P	Single-Digit NanoDiamonds, «одиночные» нанодиазиды WND Очищенные нанодиазиды марки G NanoPure-G01, водная суспензия нанодиазидов марки G01 Экстра-чистые нанодиазиды марки G02 Положительно заряженные нанодиазиды марки G01	PlasmaChem GmbH, Германия
NanoAmando 2009 ^a NanoAmando 2012 ^a	Нанодиазиды марки NanoAmando	NanoCarbon Research Institute Co., Ltd., Япония
УДА-ТАН УДА-СТП	УДА-ТАН УДА-СТП	СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия
УДАГ УДА-С УДА-С-ГО	УДАГ, алмазоуглеродный порошок УДА-С, ультрадисперсный алмазный порошок УДА-С-ГО, ультрадисперсный алмазный порошок глубокой очистки	Лаборатория УДА ОАО ФНПЦ Алтай г. Бийск, Россия
УДА-СП УДА-ГО-СП УДА-ГО-СП-М1 УДА-ГО-СП-М2	УДА-СП, ультрадисперсный алмаз УДА-ГО-СП, ультрадисперсный алмаз глубокой очистки УДА-ГО-СП-М1, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М1 УДА-ГО-СП-М2, модифицированный ультрадисперсный алмаз, тип М2	Научно-производственное закрытое акционерное общество (НП ЗАО) «Синта», Республика Беларусь
UDD-Alit	UDD, ультрадисперсный алмазный порошок	«ALIT», Киев, Украина
UDD-NanoGroup	UDD, ультрадисперсные алмазы	«NanoGroup Co.» Прага, Чехия

^a различные партии одной и той же марки нанодиазидов, полученные в разное время.

2.2. Общелабораторное оборудование и расходные материалы

Взвешивание порошков наноалмазов и всех реагентов проводили на поверенных аналитических весах Ohaus Explorer Pro («OHAUS Corporation», Швейцария; предел взвешивания 210 g, $d = 0.1$ mg) и Kern 770 («KERN & SOHN GmbH», Германия; предел взвешивания 210 g, $d = 0.1$ mg).

Микрообъемы отбирали механическими поверенными автоматическими дозаторами Eppendorf Pro («Eppendorf International», Germany) с варьируемым объемом дозирования 20–200 мкл, 100–1000 мкл, 500–5000 мкл и 1000–10000 мкл. Дозаторы регулярно (1 раз в 3 мес.) проходили внутрिलाбораторный контроль правильности показаний в соответствии с ISO 8655-2-2002 [267] и ГОСТ 28311-89 [268].

Для приготовления водных дисперсий использовали ультразвуковую ванну (УЗВ) ГРАД 28–35 (ЗАО «Град–Технолоджи»). Растворы, пленки и порошки высушивали в сушильном шкафу А SNOL 20/300 («Снол-Терм», Россия) с цифровым контролем температуры.

Базовые растворы для приготовления рабочих готовили в наливных мерных колбах А-класса (соответствует 1-му классу точности по ГОСТ 1770-74 [269]) емкостью (50.000 ± 0.060) мл. Рабочие растворы готовили в наливных мерных колбах разного объема (25, 50, 100, 250, 500, 1000 мл) 2-го класса точности в соответствии с ГОСТ 1770-74. Растворы титрантов готовили в наливных мерных полипропиленовых колбах Vitlab (VITRI GmbH & Co. KG, Германия) В-класса (соответствует 2-му классу точности по ГОСТ 1770-74) емкостью (1000 ± 0.80) мл и (500 ± 0.50) мл. Все применяемые колбы прошли первичную поверку по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 8.234-77 [270] на соответствие заявленной точности.

Готовые растворы при необходимости хранили в закрытых боросиликатных бутылках Schott Duran (DURAN Group GmbH, Германия) или в полипропиленовых широкогорлых бутылках Vitlab.

Прочая стеклянная посуда (обратные холодильники, круглодонные и конические колбы, воронки, пробирки и т.п.) изготовлена из химически стойкого лабораторного стекла. Титрование проводили в полипропиленовых сосудах (контейнерах), емкостью 40 мл (ООО «Компания Апекслаб»). Отбор навесок наноалмазов осуществляли при помощи шпателей из нержавеющей стали («Vochem Instrumente GmbH», Германия).

Рабочие растворы, объемом до 2.0 мл готовили в полипропиленовых микроцентрифужных пробирках типа Eppendorf, объемом 2.0 мл (ООО «Компания Апекслаб»). Центрифугирование проводили в градуированных полипропиленовых центрифужных пробирках на 15 мл, типа «Falcon» (Axygen, США). Для приготовления растворов использовали

механические дозаторы со сменными универсальными полипропиленовыми наконечниками, объемом 200, 1000 и 5000 мкл (Axygen, США; Biohit Group, Финляндия).

Для приготовления всех водных растворов использовали деионизованную воду I Типа (18.2 МΩ·см при 25°C) полученную при помощи системы Milli-Q Academic («Millipore», Франция), удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р 52501-2005, ИСО 3696-1987 [271].

2.3. Обработка и визуализация результатов измерений

Полученные данные экспортированы в среду MS Office Excel Профессиональный плюс 2010 (32-разрядная версия № 14.0.5128.5000), там же проведены основные расчеты. Для статистической обработки данных использовали OriginPro 8.1 SR3 (версия № 8.1.34.90) для построения графиков — SigmaPlot 11.0 (версия № 11.0.0.77) и SigmaPlot 12.0 (версия № 12.0.0.82).

Коэффициенты корреляции, границы доверительного интервала, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, предел обнаружения и минимально определяемую концентрацию вычисляли согласно правилам представления результатов химического анализа по рекомендациям IUPAC 1998 [272].

Все концентрации коллоидных растворов наноалмазов и расчеты микропримесного состава приведены для воздушно-сухих образцов, если специально не оговорено иное. Подробнее см. главу 4.

ГЛАВА 3. Оценка размеров кристаллических ядер наноалмазных частиц и степени их агрегации

Основой всех ценных свойств наноалмазов является тот факт, что они представляют собой кристаллическую структуру нанометрового размера. Диапазон размеров этих структур относительно узкий: 2–10 нм [192-194] или, в определенных условиях, 2–20 нм [195]. Тем не менее, с точки зрения микромира, особенно когда идет речь о клеточных структурах, для биолого-медицинских исследований *in vivo*, это относительно широкий диапазон. И поскольку одной из важнейших целей всех современных исследований в области наноалмазов является получение как можно более чистого и монодисперсного материала, то определение размеров первичных кристаллов представляет собой важную задачу.

Прямое определение размеров столь малых частиц доступно лишь очень ограниченному числу методов, фактически для этого используют только различные виды электронной спектроскопии. Однако для кристаллических структур размером менее 100 нм, возможно косвенное определение размера (строго говоря, усредненного размера областей когерентного рассеяния, **ОКР**), основанное на использовании эффекта уширения линий рентгеновской дифракции. Рентгеновская дифрактометрия — относительно доступный метод объемного, а не локального (как ЭМ) анализа, который к тому же практически не требует пробоподготовки твердых образцов (в отличие от ЭМ), за исключением измельчения. Кроме того, его результаты легко интерпретируются и без дополнительных экспериментов дают информацию не только о размере, но и о чистоте образца. С другой стороны, в образцах наноалмазов содержатся в основном агрегаты, а не первичные частицы, и возникает разница между размерами ОКР и средним размером реальных наноалмазных частиц.

Другим методом, позволяющим оценивать размер частиц в порошке, является метод ДСК с использованием уравнения Гиббса–Кельвина (см. ниже). Достоинства этого подхода состоят в чувствительности к изменениям размера частиц, а также воспроизводимости измерений, экспрессности и легкости получения данных и их интерпретации [273, 274]. Этот метод использовался ранее для физико-химических исследований пористых материалов, однако, для характеристики наноматериалов впервые используется в настоящей работе. Методологической задачей этой части работы являлось сопоставление данных, получаемых из ДСК, с данными других методов, прежде всего РД и ПЭМ, для экспресс-оценки размера первичных частиц и степени агрегации наноалмазов.

Практической задачей исследований, изложенных в данной главе, было определение и сопоставление размеров первичных кристаллов наноалмазов разных марок и степени агрегации; выделение частиц с минимальным размером.

3.1. Расчетная часть

Основная часть результатов получена с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Для регистрации дифрактограмм использовался прибор с θ/θ геометрией, т.е. строго горизонтально расположенный образец оставался неподвижным, а изменение углов осуществлялось синхронным перемещением рентгеновской трубки и детектора. Отдельные данные по размерам, полученным при помощи РД, сопоставлялись с полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии, поскольку это единственный доступный на текущий момент метод прямого наблюдения структур нанометрового размера, а также с результатами расчетов из данных ДСК.

3.1.1. Расчеты размеров по данным рентгеновской дифрактометрии

Рентгеновская дифрактометрия позволяет не только определять качественный и полуколичественный фазовый состав пробы, но и параметры кристаллитов, такие как средний размер ОКР, распределение ОКР по размерам, анизотропия формы частиц, различные виды искажений кристаллической решетки и другие. Изучение таких параметров основано на анализе профиля дифрактограммы. В частности, известен эффект уширения дифракционных максимумов, открытие которого позволило Шерреру в 1918 году вывести уравнение [275], связывающее размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) с шириной профилей дифракционных линий:

$$L = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

где L — средний размер ОКР (нм); K — безразмерный коэффициент Шеррера, учитывающий форму ОКР; λ — длина волны излучения трубки (нм, в случае Cu K_α $\lambda = 0.154051$ нм); β — ширина линии (радианы), θ — угол дифракции (радианы). Это уравнение исторически правильно называть именно уравнением Шеррера, все остальные наименования вроде «Дебая–Шеррера», «Шеррера–Гёттингена» являются некорректными [276, 277].

К настоящему моменту существует несколько вариантов расчета ширины пика: классическая спектральная ширина (полуширина, т.е. ширина на половине высоты); интегральная ширина (ширина прямоугольника той же высоты и той же площади, что и пик, численно равная отношению площади пика к его высоте) и другие более сложные варианты расчета [278]. В данном исследовании использовался расчет интегральной ширины путем интегрирования пика с помощью программного пакета Origin Pro. Уширение, вызванное малым размером ОКР, не зависит в обратном пространстве от порядка отражения.

Способ расчета ширины пика, система кристаллографических плоскостей, от которой происходит отражение, и порядок отражения напрямую влияют на величину коэффициента Шеррера. Значения коэффициентов в зависимости от указанных условий табулированы [278]. Наиболее простой случай — сферические частицы, в этом случае при расчете интегральной ширины пика $K = 1.0747$ и не зависит от hkl дифракционного максимума [278]. В случае сферических частиц и расчетах с использованием ширины на половине высоты применяется, как правило, значение $K = 0.9$.

К сожалению, в уширение дифракционного пика вносят свой вклад не только собственно размер ОКР, но и наличие в кристаллите внутренних микронапряжений (деформаций), а также инструментальное уширение. При расчетах на основе уравнения Шеррера предполагается, что вклад только один, связанный с размером ОКР, остальными пренебрегают, поэтому результат такого расчета — это оценка размера ОКР снизу. Инструментальное уширение можно учесть путем измерения дифрактограмм стандартных образцов (например, LaB_6 NIST SRM 660b). В данной работе все измерения проводились на одном приборе при одинаковых условиях, что позволяет корректно сравнивать данные между собой.

Наиболее сложен учет микродеформаций, который проводят различными способами. Один из наиболее простых и вместе с тем часто используемых методов учета внутренних дефектов решетки — метод Вильямсона–Холла [279], позволяющий разделить и оценить одновременно размер ОКР L (в Å или нм) и вклад микронапряжений ε (безразмерный). Он основан на теории Стокса–Вильсона [280], которые предложили условно разбить деформированный кристалл на блоки, соответствующие зонам сжатия и растяжения и характеризующиеся в выбранном направлении hkl своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. Это приводит к тому, что каждый блок рассеивает независимо друг от друга и каждому такому блоку соответствует свой дифракционный максимум. Соответственно, суммарный пик от образца представляет собой суперпозицию отдельных максимумов и, таким образом, уширяется. Если продифференцировать уравнение Брэгга–Вульфа и принять, что среднее значение относительного отклонения межплоскостного расстояния составляет:

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta d}{d} \right), \quad (6)$$

получаем

$$\beta_\varepsilon = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{tg } \theta = 4\varepsilon \text{tg } \theta \quad (7)$$

Как уже было сказано, уширение, вызванное малыми ОКР, не зависит от порядка отражения. Уширение, вызванное микродеформациями, зависит от порядка отражения.

Следовательно, появляется возможность разделить эти два эффекта, основываясь на зависимости ширины пика от угла отражения, т.к. уширение за счет ОКР пропорционально $\cos \theta$, а за счет микродеформаций — $\operatorname{tg} \theta$. Для этого представим общую ширину пика β как сумму [281]:

$$\beta = \beta_L + \beta_\varepsilon,$$

где

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}; \beta_\varepsilon = 4\varepsilon \operatorname{tg} \theta; D = L/K \quad (8)$$

Это уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (9)$$

Важно отметить, что уравнения (8) и (9) выполняются строго, если обе функции уширения (а значит, и общая форма пика) описываются распределениями Лоренца. Если же обе функции представляют собой функции Гаусса, то выполняется соотношение:

$$\beta^2 = \beta_L^2 + \beta_\varepsilon^2 \quad (10)$$

Соответственно:

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + \left(\frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (11)$$

Таким образом, мы имеем уравнения прямой линии в координатах $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} - \frac{4 \sin \theta}{\lambda}$ или $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{4 \sin \theta}{\lambda}\right)^2$ для лоренцевой или гауссовой формы пика соответственно. Тогда наклон прямой линии представляет собой ε или ε^2 , а свободный член — $1/D$ или $1/D^2$. Следовательно, для экспериментального нахождения величин D и ε необходима серия рефлексов, причем, если это возможно, то лучше использовать серию разных порядков от одной системы кристаллографических плоскостей для избегания возможного влияния анизотропии, но, как правило, приходится брать все доступные максимумы. В последнем случае метод становится применимым при изотропной форме частиц и близости величин микродефектов в различных кристаллографических направлениях.

3.1.2. Расчеты размеров по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Косвенное измерение (оценка) размеров наночастиц алмаза при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии основано на определении разницы температур плавления объемной фазы растворителя и наночастиц растворителя, находящихся в «характерных» пустотах между наночастицами алмаза. Наличие двух температур плавления приводит к изменению традиционного вида ДСК-кривой (обычно в случае плавления объемной

фазы чистого растворителя, содержащего один пик) и появлению второго пика, отвечающего фазовому переходу при более низкой температуре (см. рис. 4) [282].

Разница в температурах плавления ΔT вычисляется непосредственно из экспериментальных данных и является хорошо воспроизводимой величиной для конкретного наноматериала. Величина ΔT в случае нанодиазмов не зависит от способа приготовления смеси нанодиазм-вода (простое перемешивание, ультразвуковая обработка, добавление воды через паровую фазу) и количества воды в смеси. Количество воды лишь должно быть достаточным для обнаружения в системе объемной фазы воды (появления правого пика на рис. 4). Показано, что функциональные группы на поверхности наночастиц алмаза не влияют на величину ΔT . Не изменяется ΔT и под влиянием термической и механической обработки, однако приложение высокого давления может привести к слипанию наночастиц и исчезновению низкотемпературного пика. Химическая обработка, вызывающая измельчение образца, приводит к увеличению ΔT .

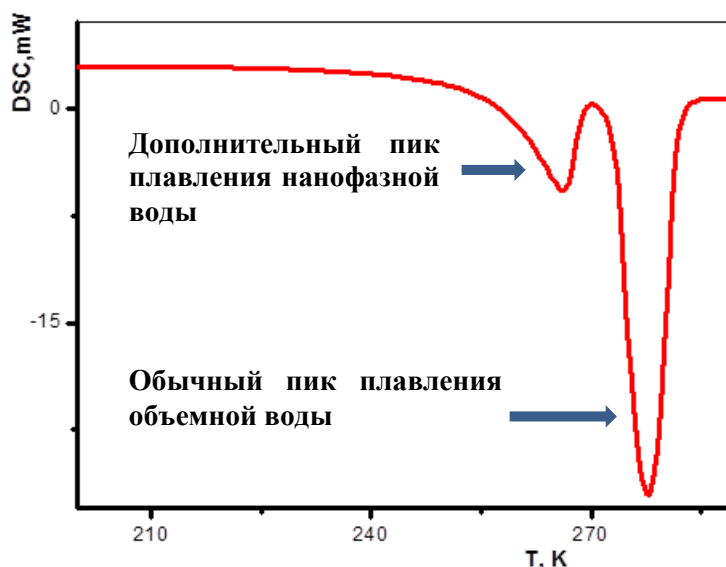


Рис. 4. Вид ДСК-кривой в случае плавления системы вода–наночастицы (1:1 по массе).

В работе ДСК впервые использовалась как метод, позволяющий сравнивать размеры наночастиц алмаза в различных материалах, следить за изменением размера частиц при сепарации образцов и оценивать их абсолютный размер, используя уравнение Гиббса-Кельвина:

$$\Delta T = \frac{4V_{mol}\sigma_{l \rightarrow s}T_m}{d\Delta H_m}, \quad (12)$$

где $\sigma_{s \rightarrow l}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость–твёрдое тело [282], V_{mol} , T_m , ΔH_m — молярный объём, температура плавления (К) и энтальпия плавления объемной воды соответственно [283], d — характерный размер наночастиц растворителя в пустотах. Если предположить, что наночастицы алмаза имеют шарообразную форму, для монодисперсного порошка можно принять, что $d_{НА}$, диаметр наночастицы алмаза связан с d соотношением:

$$d_{HA} = \frac{1}{K} d, \quad (13)$$

где коэффициент K может принимать значение от 0.6 до 1 в зависимости от упаковки наночастиц. Это уравнение позволяет оценивать размеры кристаллов nanoалмаза из кривых ДСК и сопоставлять ДСК и РФА данные.

Образцами для исследования в экспериментах ДСК служили влажные порошки (водные пасты) nanoалмазов. ДСК-кривые с оптимальным соотношением между высотами пиков (см. рис. 4) получались при измерении в системах вода-nanoалмаз с соотношением компонентов около 1:1 по массе, причем для измерений достаточно всего 1 мг. Растворитель (вода) присутствует в образцах в трех видах: W_b — объемная вода, W_{fr} — вода наноразмеров, участвующая в процессе плавления/замерзания и W_{nf} — вода, сорбированная на поверхности наночастиц, и не принимающая участия в плавлении/замерзании. Все три компонента в сумме дают общую массу растворителя. Поскольку общая масса воды известна (в случае добавления к сухим наночастицам), массы W_b и W_{fr} рассчитываются из площадей соответствующих пиков на ДСК-кривой, то W_{nf} находят по разности, и эта величина также может служить характеристикой наноматериала, хотя она менее воспроизводима, чем ΔT .

3.2. Материалы и методы

3.2.1. Оборудование

Для получения рентгеновских порошковых дифрактограмм использовали дифрактометр STADI P Theta-Theta diffractometer system, Stoe & Cie (Германия) с геометрией θ/θ , рентгеновской трубкой с медной мишенью и излучением $\text{Cu K}\alpha$ после монохроматора, напряжением на трубке 60 кВ и силой тока 120 мА, Т1-допированным NaI-сцинтилляционным счетчиком. Для калориметрических измерений использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC-30 TA (Mettler Toledo, Швейцария). Фотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получали с помощью электронного микроскопа JEM 2100F (JEOL, США) с ускоряющим напряжением до 200 кВ и пространственным разрешением 0.1 нм.

Фракционирование проводили с помощью препаративной ультрацентрифуги Beckman L8-80M с ротором 50Ti на 10 пробирок объемом 8 мл, 1000 – 50000 об/мин, а также лабораторной микроцентрифуги CM-50 (ELMI Ltd, Латвия) с ротором 50.01 на 12 пробирок объемом 0.2–2.0 мл, 1000 – 15000 об/мин, шаг 1000 об/мин, ОЦУ 15300 g при $r_{max} = 6.1$ см и таймером 0–90 мин.

3.2.2. Методики исследований

Методика 1. Методика регистрации рентгеновских дифрактограмм

Образец нанодiamondов перетирали (при необходимости) в агатовой ступке и помещали на подложку из тефлона, установленную на стандартный держатель образцов спектрометра. Выравнивали поверхность порошка и при помощи специального уровня корректировали высоту держателя таким образом, чтобы образец оказался в определённой плоскости на пути рентгеновского излучения. Условия регистрации дифрактограмм задавали помощью программного обеспечения. Условия регистрации обзорной дифрактограммы: диапазон сканирования $4.0\text{--}100.0^\circ 2\theta$, шаг сканирования 0.1° , время накопления в каждой точке 4 с, щель монохроматора 1.0 мм, щель детектора 0.5 мм. Условия регистрации (111) рефлекса: диапазон сканирования $35.0\text{--}53.0^\circ 2\theta$, шаг сканирования 0.05° , время накопления в каждой точке 15 с, щель монохроматора 0.5 мм, щель детектора 0.2 мм. После регистрации дифрактограммы экспортировали в формат ASCII, импортировали в ПО Origin Pro и сглаживали по алгоритму Савицкого-Голея, 5 точек, порядок полинома 2.

Методика 2. Методика получения ПЭМ ВР фотографий

Образцы для ПЭМ готовили следующим образом: небольшое количество порошка помещали в емкость с этанолом, обрабатывали в ультразвуковой ванне, затем оставляли суспензию на ~10 мин для осаждения крупных частиц. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую аморфным углеродом и высушивали в вакууме (10^{-2} мм. рт. ст.). Сетку вносили в камеру микроскопа и, после необходимых предварительных настроек, регистрировали ПЭМ-изображения выбранных участков сетки.

3.2.3. Методики фракционирования

Методика 3. Фракционирование нанодiamondов по размерам при помощи микроцентрифуги

Навеску нанодiamondов RUDDM (2) (2.000 г) помещали в стеклянный стаканчик, добавляли 20 мл воды, перемешивали на магнитной мешалке (300 об/мин) до полного растворения (~0.5 ч) и обрабатывали ультразвуком в бане в течение 1 ч. Полученный коллоидный раствор переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили содержимое до метки. Содержимое колбы распределяли в 12 пробирок типа Eppendorf объемом 2 мл и помещали в центрифугу. Растворы центрифугировали при 15000 об/мин (ОЦУ 15300g), каждые 15 мин останавливали ее и извлекали по 1 пробирке, остальные продолжали центрифугировать. К полученным осадкам добавляли воду, выдерживали до его растворения (1–2 ч), затем количественно переносили в стаканы на 25 мл. Пробирки двукратно промывали дистиллированной водой. Полученные

растворы упаривали в сушильном шкафу досуха при 180–200°C. Все высушенные фракции взвешивали на аналитических весах с точностью 0.1 мг.

Методика 4. Получение частиц с минимальным размером с помощью микроцентрифуги

Навеску наноалмазов RUDDM (3) (2.500 г) помещали в стеклянный стаканчик, добавляли 25 мл воды, перемешивали на магнитной мешалке (300 об/мин) до полного растворения (~0.5 ч) и обрабатывали ультразвуком в бане в течение 1 ч. Полученный коллоидный раствор распределяли в 12 пробирок типа Eppendorf объемом 2 мл и помещали в центрифугу. Растворы центрифугировали при 15000 об/мин (ОЦУ 15300g) в течение 360 мин. После окончания центрифугирования автоматической пипеткой аккуратно отбирали из всех пробирок верхние 1 мл жидкости светло-коричневого цвета (до границы с существенно более темным слоем) в один стакан (25 мл), затем оставшуюся надосадочную жидкость в другой. Полученные растворы упаривали в сушильном шкафу досуха при 110°C. Фракции маркировали аналогично приведенным ниже для ультрацентрифуги (см. рис. 5).

Методика 5. Получение частиц с минимальным размером с помощью ультрацентрифуги

Навеску наноалмазов RUDDM (3) (10.0 г) помещали в стеклянный стаканчик, добавляли 100 мл воды, перемешивали на магнитной мешалке (300 об/мин) до полного растворения (~0.5 ч) и обрабатывали ультразвуком в бане в течение 1 ч. Полученный коллоидный раствор распределяли в 10 поликарбонатных пробирок Nalgene объемом 10 мл и помещали в ультрацентрифугу (ротор Beckman 50Ti) Растворы центрифугировали при 25000 об/мин (RCF 49000 g при $r_{max} = 7.01$ см) в течение 90 мин. После окончания центрифугирования при помощи автоматической пипетки аккуратно отбирали из всех пробирок верхние 6 мл надосадочной жидкости светло-коричневого цвета (до границы с существенно более темным слоем) в один стакан (100 мл), затем оставшуюся надосадочную жидкость в другой. Полученные растворы упаривали в сушильном шкафу досуха при 150°C. Фракции маркировали следующим образом (см. рис. 5: верхняя фракция жидкости — слой 1; нижняя фракция жидкости (нижняя часть надосадочной жидкости до осадка) — слой 2).

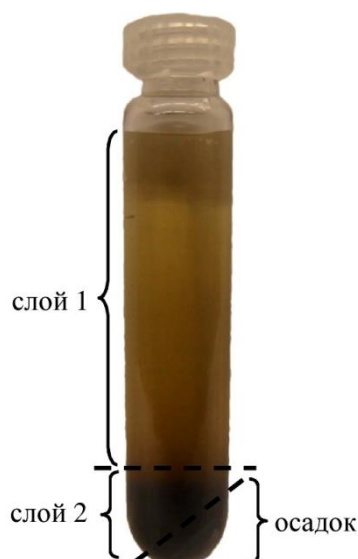


Рис. 5. Вид коллоидного раствора нанодiamondов сразу после центрифугирования

Таким же образом 2.0 г. нанодiamondов SDND (2.0 г нанодiamondов NanoAmando) растворяли в 15 мл воды и переносили в 2 центрифужные пробирки. Остальные операции идентичны изложенным выше.

3.2.4. Обработка результатов измерений

Данные рентгеновской дифрактометрии регистрировались, хранились и частично обрабатывались в специализированной программе WinXPow (ver. 1.04). Дополнительную обработку (вычитание базовой линии, интегрирование и расчет полуширины) проводили с помощью ПО Origin Pro (ver. 8.1).

3.3. Определение размеров кристаллитов в коммерческих нанодiamondах с помощью РД

Поскольку, как упоминалось в обзоре литературы, нанодiamondы могут содержать не только алмазную фазу, на первом этапе работы мы выбрали несколько коммерческих образцов и исследовали их фазовую чистоту при помощи рентгеновской дифрактометрии. Выбор образцов обусловлен, во-первых, наличием достаточного их количества для проведения дифрактометрических измерений, во-вторых, наибольшими отличиями в свойствах, наблюдавшихся в других исследованиях. Для этого зарегистрировали по методике 1 обзорные дифрактограммы выбранного набора образцов, которые представлены на рис. 6 (сглажены алгоритмом Савицкого–Голея и нормированы на интенсивность 1000).

На всех дифрактограммах четко видны 3 дифракционных максимума (рефлекса), при углах 2θ 43.9; 75.3; 91.5°, соответствующих кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311) [171, 284] (Powder Diffraction File. JCPDS — International Centre for Diffraction Data, American

Society for Testing and Materials (ASTM), USA, N 6-0675 (1977)) кубической кристаллической решетки алмаза. Из этих данных следует, что на дифрактограммах алмаза присутствуют рефлексы при углах, соответствующие плоскостям (004) и (133). Однако поскольку их интенсивности сопоставимы с интенсивностью (311)-рефлекса, а трех рефлексов в диапазоне 4–100° в данном случае достаточно для надежной идентификации фаз, то при измерениях дифрактограмм ограничились указанным диапазоном. Таким образом, из рис. 6 видно, что все исследованные образцы представляют собой алмазы. Никаких посторонних фаз в значимых количествах (более 5%)[285] не выявлено. Резко возрастающий фон при малых углах обусловлен рассеянием на неупорядоченных дисперсных структурах. На некоторых дифрактограммах видны небольшие пики, по величине сходными с фоновым сигналом, которые являются флуктуациями (количество образца в этих случаях было небольшим, что вызвало снижение соотношения сигнал/шум) и не несут никакой информации. Кроме того, видно, что все дифракционные максимумы весьма широкие, значительно шире, чем рефлексы, регистрируемые от макрокристаллических порошков.

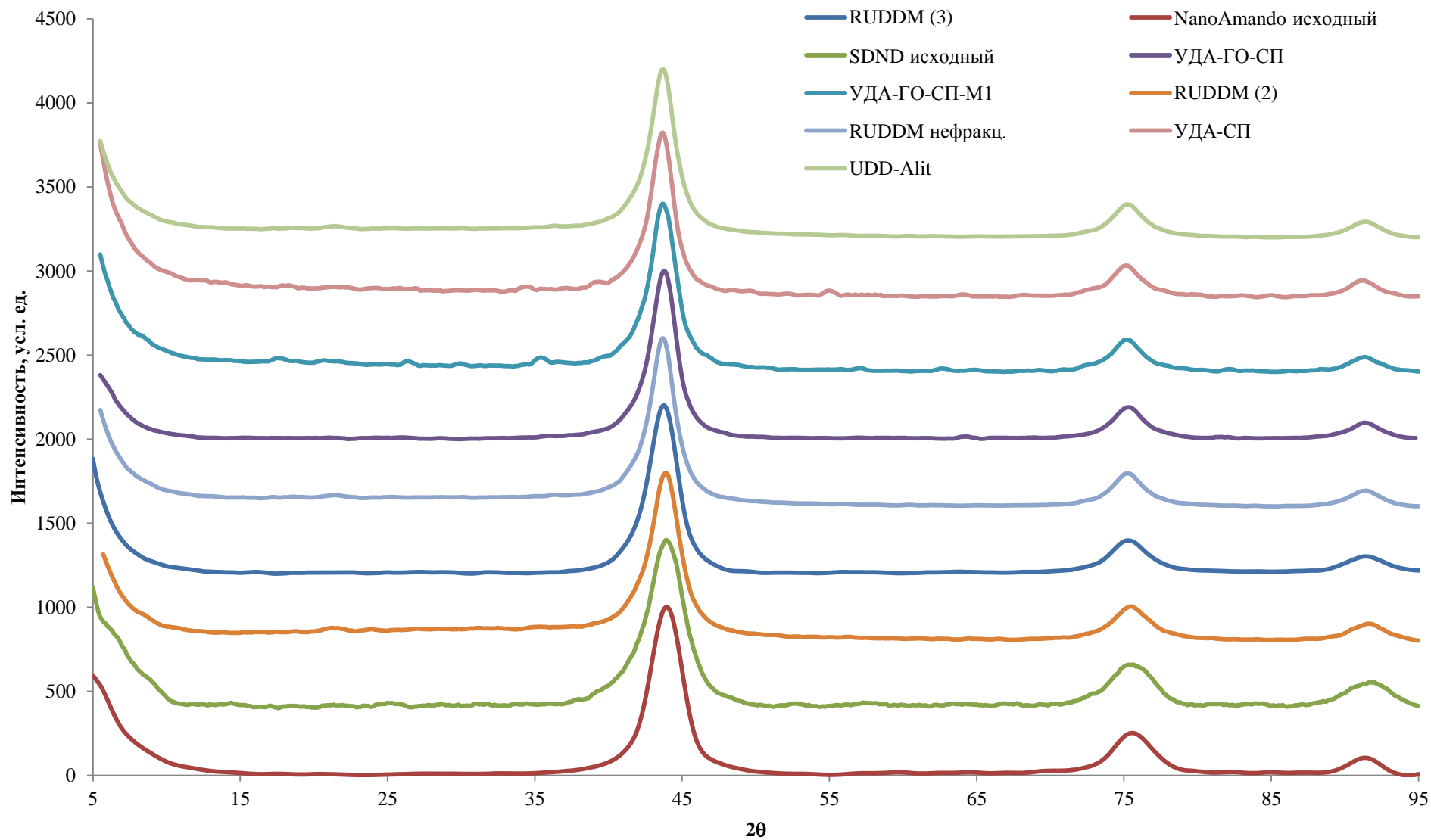


Рис. 6. Обзорные дифрактограммы образцов наноалмазов (нормированные на интенсивность и сглаженные). Три широких пика с максимумами при $2\theta = 43.8^\circ$, 75.2° и 91.1° соответствуют кристаллографическим плоскостям алмаза (111), (220) и (311), соответственно. Никаких значимых рефлексов от каких-либо других фаз не наблюдается.

На следующем этапе рассчитали средние размеры кристаллитов коммерческих образцов и сравнили их друг с другом. Для этого зарегистрировали с большим спектральным разрешением и временем накопления профиль (111) рефлекса в диапазоне $35\text{--}53^\circ$ как наиболее интенсивного. Полученные нормированные пики для трех образцов (остальные опущены для наглядности) изображены на рис. 7. Отчетливо видно, что качественно ширина полученных пиков различна. Поэтому следующим этапом стало сопоставление количественных характеристик дифрактограмм.

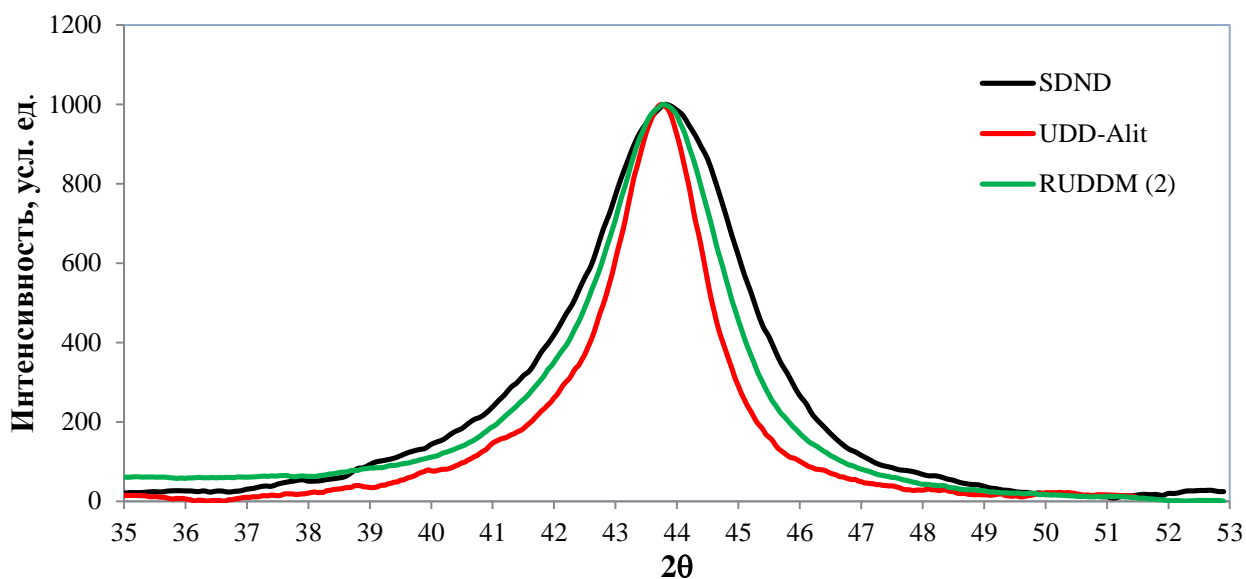


Рис. 7. Вид нормированного на интенсивность (111) рефлекса алмаза в исходных наноалмазах различных марок (для наглядности приведены максимумы только трех, остальные неравномерно расположены между представленными).

Для этого, используя ПО Origin Pro, провели вычитание базовой линии и интегрирование отдельных максимумов дифрактограмм, зарегистрированных в диапазонах 2θ $4\text{--}100^\circ$ и $35\text{--}53^\circ$. Отметим, что обработке подвергались ненормированные дифрактограммы, чтобы не вносить лишних математических искажений в результаты. После этого мы провели расчеты размеров кристаллитов для исследованных образцов с использованием уравнения Шеррера и метода Вильямсона–Холла. Результаты расчетов представлены в таблице 4. Образцы расположены в порядке увеличения среднего размера кристаллитов, способ расчета которого изложен ниже.

Перейдем к расчетам размеров кристаллитов, выполненным в четырёх вариантах: два по уравнению Шеррера с использованием полуширины и интегральной ширины (111) рефлекса и два по методу Вильямсона–Холла в вариантах с лоренцевой и гауссовой формой пика с использованием полуширины и интегральной ширины (111), (220) и (311) дифракционных максимумов. Для расчетов с использованием полуширины использовали значение константы Шеррера 0.9, с использованием интегральной ширины — 1.0747.

Таблица 4 — Результаты расчетов размеров кристаллитов L различных марок коммерческих наноалмазов

Параметр	Марка наноалмазов											
	SDND	RUDDM (3)	RUDDM (2)	NanoAmando 2012	УДА-ГО-СП-М1	RUDDM нефракц.	УДА-ГО-СП	УДА-СП	UDD-Alit	Гипотетические наноалмазы		
Расчет по уравнению Шеррера с использованием полуширины												
Константа Шеррера			0.9									
β (полушир.), °	2.84	2.38	2.30	2.08	2.01	2.01	2.06	1.86	1.60	4.28	0.86	
L , нм	3.01	3.59	3.72	4.12	4.25	4.25	4.16	4.60	5.36	2.00	10.01	
Расчет по методу Вильямсона-Холла с использованием полуширины												
L (Лоренцев профиль), нм	3.36	3.88	4.30	5.02	4.33	5.07	4.68	5.72	5.86			
L (Гауссов профиль), нм	3.14	3.86	4.01	4.39	4.31	4.61	4.55	5.03	5.57			
Расчет по уравнению Шеррера с использованием интегральной ширины												
Константа Шеррера			1.0747									
Площадь	3772	8309	3872	1316	2659	10677	11498	2525	2289			
Интенсивность в максимуме	1006	2742	1276	458	978	3805	4267	962	954			
β (интегр.), °	3.75	3.03	3.04	2.88	2.72	2.81	2.69	2.62	2.40	5.1	1.02	
L , нм	2.73	3.37	3.37	3.56	3.76	3.64	3.79	3.90	4.26	2.00	10.02	
Расчет по методу Вильямсона-Холла с использованием интегральной ширины												
L (Лоренцев профиль), нм	3.25	3.53	3.82	3.71	4.11	3.98	4.68	4.54	5.12			
L (Гауссов профиль), нм	2.92	3.50	3.53	3.65	3.96	3.74	4.55	4.13	4.83			
Среднее, нм	3.1	3.6	3.8	4.1	4.1	4.2	4.4	4.7	5.2			
Δ, ±	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.5	0.5			

Из представленных данных видно, что, во-первых, размеры, полученные с использованием полуширины, несколько больше таковых, полученных при расчетах с интегральной шириной. Возможно, это связано с тем, что интегральная ширина существенно более чувствительна к точности определения базовой линии (которая в свою очередь зависит от соотношения сигнал/шум) интегрируемого пика, чем полуширина. Во-вторых, размеры, рассчитанные по уравнению Шеррера всегда несколько меньше рассчитанных по методу Вильямсона–Холла. Последние, в свою очередь, меньше для случая гауссового, чем для лоренцева профиля и эта разница составляет не более 0.5 нм, что говорит о довольно слабом влиянии микродеформаций на уширение. Об этом же говорит и угловая зависимости полуширины линий алмаза на дифрактограммах. Все это хорошо согласуется с данными литературы (см. раздел 3.1.1. , а также [286]). Однако отметим, что указанные различия не носят принципиального характера, поэтому сочли возможным, объединив полученные разными способами расчета значения для каждой марки наноалмазов в совокупность, рассчитать доверительный интервал ($P = 0.95$). Видно, что погрешность такой оценки размеров составляет достаточно небольшую величину порядка 1 нм. Для целей данного исследования (и многих подобных) такой точности вполне достаточно. Если же требуется существенно более прецизионное определение размера, то этого можно достичь, регистрируя дифрактограммы с меньшим шагом, на приборах со значительно лучшим соотношением сигнал/шум, строго учитывая инструментальное уширение, а также прибегая к более сложным алгоритмам обработки.

Таким образом, можно сказать, что оценка размеров в пределах обсужденной выше погрешности по наиболее простому варианту — уравнению Шеррера — в случае наноалмазов вполне допустима. Для него достаточно зарегистрировать один наиболее интенсивный максимум (111) и фон в пределах 2θ 35–52°. Применение же метода Вильямсона–Холла требует регистрации не менее трех рефлексов (а лучше — всех 5, доступных на серийных рентгеновских дифрактометрах), причем с как можно более высокой точностью и низким шумом. Особенно это критично для наиболее низкоинтенсивных рефлексов. Такое требование существенно увеличивает время анализа, а также количество необходимого для регистрации дифрактограммы материала (что будет актуально для нижеизложенных исследований), либо вызывает необходимость применения высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения, таких как синхротроны или лазеры на свободных электронах.

Как уже сказано выше, данные в таблице расположены по мере возрастания размеров кристаллитов. Следует отметить, что среди всех марок, использованных во всем исследовании (не только в экспериментах данной главы) SDND обладает наилучшей растворимостью и

стабильностью, следом идет RUDDM, затем NanoAmando. УДА-ГО-СП-М1 и нефракционированный RUDDM образуют нестабильные, сильно склонные к седиментации коллоидные растворы. Остальные марки образуют лишь нестабильные суспензии. Указанную корреляцию пока что довольно трудно объяснить.

Таким образом, несмотря на сделанные оговорки и то, что к полученным абсолютным размерам кристаллитов следует относиться с осторожностью, в целом мы получили значимые отличия в размерах первичных кристаллитов для исследованного ряда коммерческих наноалмазов.

3.4. Измерение ΔT и оценка размеров кристаллитов в коммерческих наноалмазах с помощью ДСК

На первом этапе мы зарегистрировали ДСК кривые для ряда образцов (получив при этом кривые, аналогичные приведенным на рис. 8.), из которых рассчитали ΔT . Важно отметить, что на серии исследованных в нескольких повторностях образцов надежно установлено, что появление второго пика наблюдается только у некоторых образцов, которые легко образуют коллоидные растворы. У остальных второй пик практически отсутствует (ДСК кривая для УДА-СП в данном случае показательна, для УДА-ГО-СП-М1, УДА-ГО-СП-М2, УДА-ГО-СП, УДА-ГО, УДАГ-С, т.е. для $\Delta T < 3\text{К}$, она имеет практически такой же вид). Результаты оценки размера первичных кристаллов из данных ДСК, а также размеры ОКР по данным РД, приведены в табл. 5. Вторым параметром, W , практически одинаков для всех изученных образцов, поэтому он в дальнейшем не использовался.

Таблица 5 — ДСК параметры для некоторых исследованных образцов, а также размер ОКР по данным РД

Марка наноалмазов	ΔT , К	W	d , нм (ДСК)	d , нм (РД)
SDND	9.2 ± 0.3	0.17 ± 0.03	7.3 ± 0.8	3.1 ± 0.2
NanoAmando 2009	8.2 ± 0.3	0.20 ± 0.07	8 ± 1	4.1 ± 0.4
RUDDM	6.2 ± 0.7	0.15 ± 0.02	10.8 ± 1	4.2 ± 0.4
УДА-СП и аналог.	< 3	—	> 22	4.7 ± 0.5

Из таблицы видно, что данные ДСК и РД согласуются довольно плохо. Тем не менее, это объяснимо, поскольку каждый из приведенных методов имеет свои существенные ограничения, которые как раз могут здесь проявляться. С одной стороны, РД дает информацию только об ОКР, а значит, если 2 кристаллита срослись какой-то гранью, то с точки зрения РД это будет по-прежнему две отдельные частицы, но между ними не будет никакой воды, а, значит, такое изменение системы должно отразиться на ДСК кривых. С другой стороны, закон Гиббса–Кельвина выведен для случая шаров равного размера, т.е. чем более моодисперсно распределение первичных кристаллов по размеру, тем более адекватный результат будет давать

расчет по данным ДСК. Именно поэтому в дальнейшем провели ряд экспериментов с фракционированием одного и того же образца. С одной стороны, в этом случае нивелируются возможные эффекты со стороны изменения поверхности (хотя, как показали данные ИК-спектроскопии, приведенные в главе 5, качественный и количественный состав групп на поверхности в случае фракционирования не изменяется). С другой — фракционирование увеличивает монодисперсность системы и создает более корректные условия для расчетов по уравнению Гиббса-Кельвина.

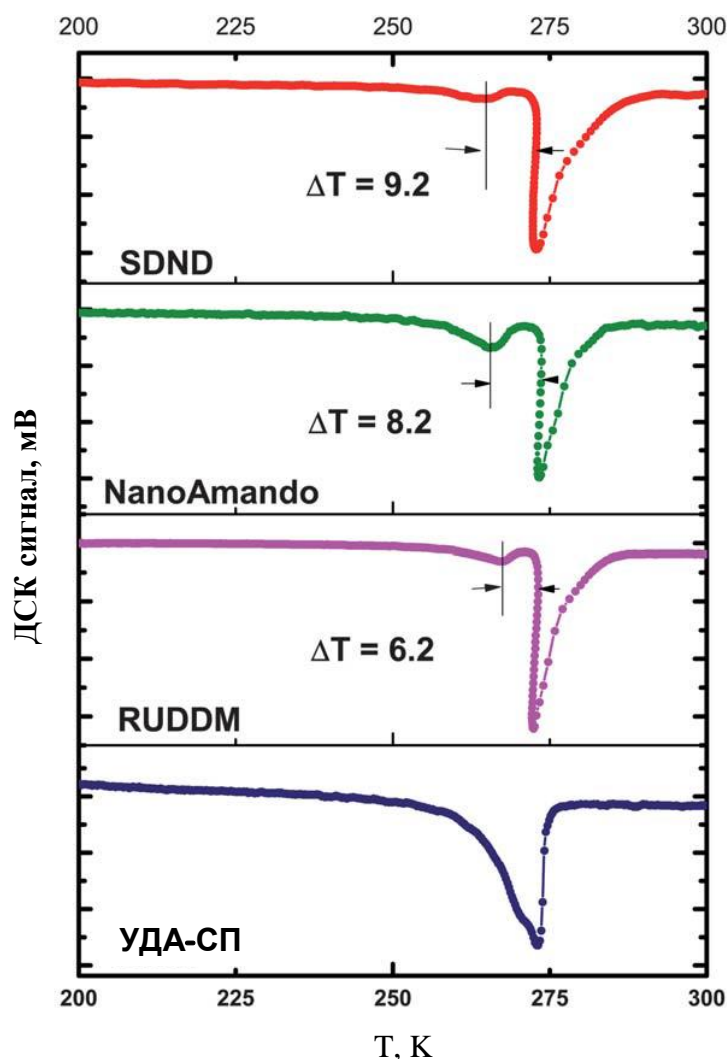


Рис. 8. Вид ДСК-кривых для образцов SDND, NanoAmando, RUDDM и УДА-СП

Кроме того, возвращаясь к замеченной взаимосвязи ΔT со способностью образцов образовывать коллоидные растворы, было логичным исследовать связь параметра ΔT с размерами агрегатов в коллоидных растворах, приготовленных из этих образцов. Более подробно процедура приготовления и условия измерений спектров ДСР приведены в главе 7, однако результаты этих измерений частично представлены на рис. 9. Из представленных данных ДСР, сопоставленных с ДСК, видна корреляция между параметром ΔT и размером агрегатов в растворе. Однако также важно отметить, что после обработки слабой кислотой, не затрагивающей ни поверхность, ни кристаллическое ядро, нанодиамамы перестают образовывать

коллоидные растворы, а параметр ΔT никак не изменяется, т.е. он сам по себе очень устойчив не только к условиям измерения и расчета, но и состоянию поверхности.

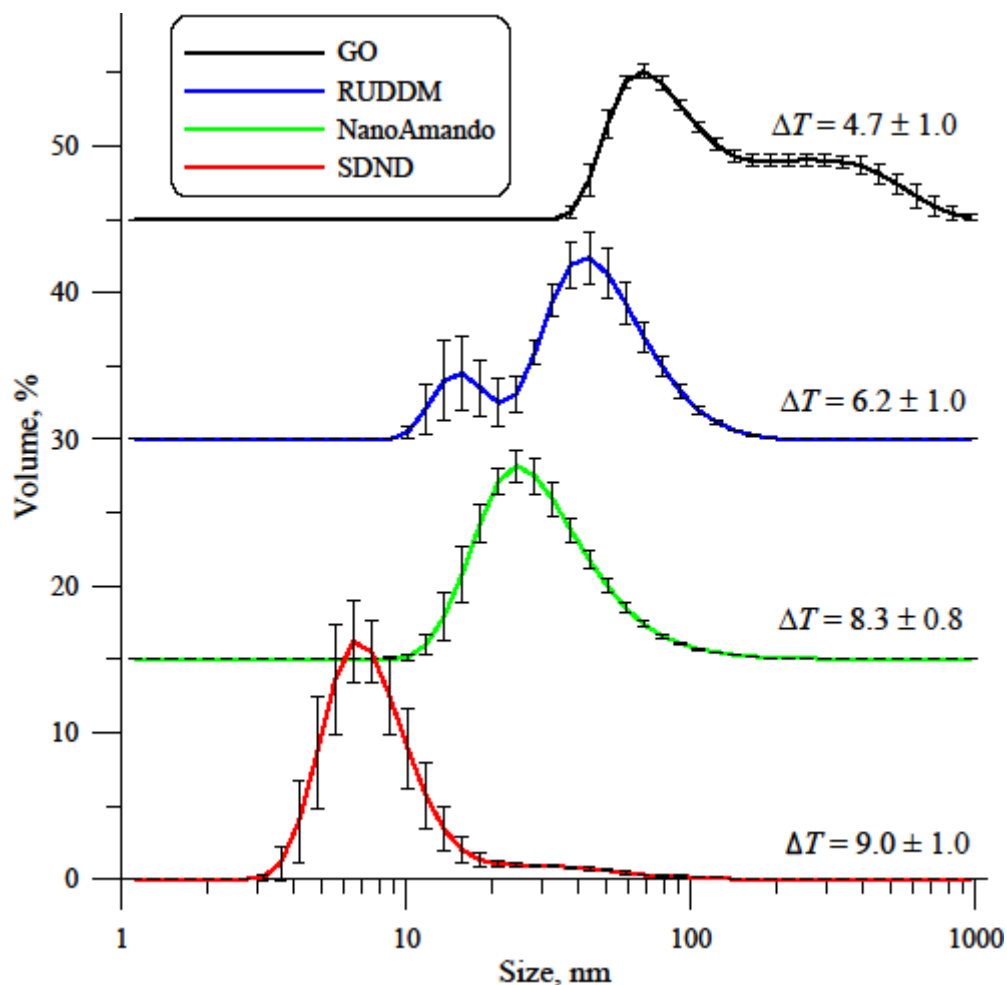


Рис. 9. Вид ДСП-кривых для образцов SDND, NanoAmando, RUDDM и GO.

Концентрации наноалмазов для всех образцов составляли 1.0 мг/мл (кроме растворов GO для которых концентрация составляла 0.2 мг/мл). Условия ультразвуковой обработки идентичны.

Таким образом, из всех изложенных выше данных можно с определенной долей осторожности сказать, что ДСК характеризует степень полидисперсности частиц в порошке, что является новым параметром с точки зрения характеристики наноалмазов.

3.5. Фракционирование наноалмазов

Поскольку мы получили разброс в значениях размеров первичных кристаллитов, а также по причине сильных различий с данными ДСК, как обсуждалось в разделе 3.4, на следующем этапе мы подвергли наноалмазы марки RUDDM фракционированию в центрифуге с целью проследить, будет ли сепарация в поле тяжести отделять более мелкие кристаллиты от более крупных. Выбор марки для исследований неслучаен, он обусловлен следующими требованиями:

1. Высокая способность образовывать коллоидные растворы (сравнение способности различных наноалмазов образовывать коллоидные растворы см. главу 6), что необходимо для создания высококонцентрированного раствора, из которого можно получить достаточные для анализа количества фракций разного размера. Такими свойствами обладают наноалмазы марки SDND, RUDDM и NanoAmando.
2. Достаточно широкое распределение частиц по размерам в исходном образце, что необходимо для получения сильно различающихся по размерам агрегатов фракций. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяют наноалмазы марки RUDDM, так как производитель указывает, что данная марка содержит частицы размером от самых мелких до 150 нм с медианой распределения около 70 нм, и подтверждает это данными анализатора частиц. Производители марок SDND и NanoAmando напротив, стремятся получить образцы с как можно более мелкими частицами, в идеале 4–6 нм. И хотя они не приводят ширину размаха распределения частиц по размерам в этих марках алмазов, можно предполагать, что оно гораздо уже, чем у RUDDM.
3. Относительная доступность большого количества образца, этому условию также оптимально удовлетворяют наноалмазы RUDDM.

Таким образом, исходя из приведенных выше рассуждений, для эксперимента с фракционированием мы остановились на наноалмазах RUDDM (2). Для этого использовали широкодоступную лабораторную микроцентрифугу, фракционирование проводили по методике 3. Высушенные осадки и надосадочные жидкости (центрифугаты), полученные после каждого этапа центрифугирования, взвешивали. На рис. 10 представлены графики зависимости изменения массы наноалмазов в осадках и надосадочных жидкостях в зависимости от времени центрифугирования. Видно, что осаждение идет плавно, без резких изменений.

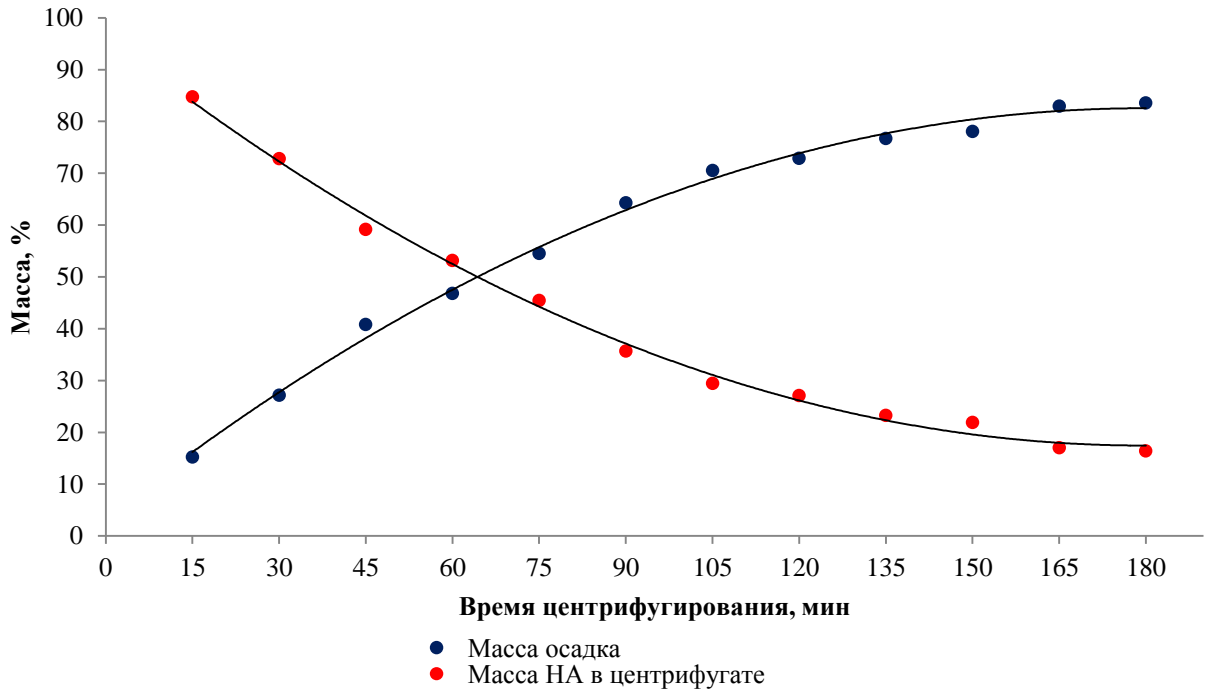


Рис. 10. Изменение (в % от исходной навески) массы нанодiamondов в осадке и надосадочной жидкости во время центрифугирования.

Далее полученные таким образом через 30, 75, 120, 150 и 180 мин фракции от надосадочных жидкостей охарактеризовали дифрактограммами в области 2θ 35–52° по методике 1 и провели расчеты размеров кристаллитов по уравнению Шеррера с использованием полуширин максимумов. Полученные данные представлены в таблице 6, погрешности приписаны, исходя из данных и выводов, изложенных выше.

Таблица 6 — Результаты расчетов по уравнению Шеррера размеров кристаллитов надосадочных фракций нанодiamondов RUDDM

Параметр	Фракция					
	RUDDM (2) исходный (0 мин)	30 мин	75 мин	120 мин	150 мин	180 мин
Полуширина β , °	2.3	2.41	2.52	2.59	2.71	2.8
Размер ОКР L , нм	3.7 ± 0.3	3.6 ± 0.3	3.4 ± 0.3	3.3 ± 0.3	3.2 ± 0.3	3.2 ± 0.3

Видно, что в случае размеров кристаллитов также наблюдается плавное уменьшение. Эта тенденция воспроизводилась несколько раз и представляет собой довольно любопытный факт, т.к. в растворе нанодiamondы находятся в виде агрегатов, а не индивидуальных частиц, что явно следует как из данных литературы, так и из наших собственных, многие из которых будут представлены в следующих главах. Но, как уже упоминалось, РД измеряет исключительно размер первичных ОКР, а не их агрегатов, это значит, что может существовать некоторая связь между размером кристаллитов и размером образуемых ими агрегатов. Более подробно этот

вопрос будет рассмотрен в главе 7, где изложены результаты анализа растворов полученных фракций при помощи ДСР и спектрофотометрии.

На рис. 12 (a) и (b) представлены фотографии ПЭМ ВР для надосадочных фракций RUDDM, полученные через 15 и 180 минут центрифугирования, соответственно. И хотя ПЭМ фотографии наноалмазов позволяют довольно широко их интерпретировать, по большому числу изображений заметно уменьшение размера частиц, что подтверждает полученные нами данные.

3.5.1. Получение частиц с минимальным размером

Далее мы поставили перед собой цель продолжить фракционирование и попытаться максимально снизить размер первичных частиц. Для этого использовали две методики 4 и 5. 4 по своей сути является продолжением изложенных выше экспериментов, но отличается тем, что фракционирование проводили еще дольше (в течение 6 часов и без промежуточных остановок), и ввели разделение центрифугата на два слоя — светло-коричневый и приосадочный темно-коричневый (см. рис. 5). К сожалению, выход полученной фракции оказался очень маленьким, всего около 2% от исходной навески, особенно с учетом небольшой исходной загрузки. Поэтому следующим шагом стал перенос разработанной методики на ультрацентрифугу, которая позволяет одновременно работать со значительно большим объемом жидкости (а, значит, получать больший абсолютный выход), а также имеет существенно более высокие скорости и ОЦУ, что сокращает время фракционирования. При использовании ультрацентрифуги надосадочную жидкость также разделяли по слоям.

С помощью ультрацентрифуги мы получили фракции наноалмазов RUDDM, SDND и NanoAmando. Эти марки выбраны исходя из их способности образовывать высококонцентрированные седиментационно- и агрегационно-стабильные коллоидные растворы, что критически важно для сепарации путем центрифугирования. Кроме того, мы учитывали результаты дифрактометрии исходных наноалмазов, показавшие, что они изначально содержат наименьшие относительно других марок частицы.

Полученные фракции охарактеризовали дифрактограммами, ПЭМ ВР и ИК (см. главу 5). Результаты РД представлены на рис. 11, где качественно заметно значительное уширение дифракционного максимума для фракций по сравнению с исходными наноалмазами. Численные оценки размера полученных кристаллитов представлены в таблице 7.

Таблица 7 — Результаты расчетов по уравнению Шеррера размеров кристаллитов и параметры ΔT фракций наноалмазов RUDDM, SDND NanoAmando и масса фракции по отношению к общей массе исходных НА (%).

Фракция	Полушири на пика β , °	Размер кристаллитов L , нм	Параметр ДСК ΔT , К (расчетный размер, нм)	Содержание фракции по отношению к загрузке, %
RUDDM (микроцентрифуга, 360 мин)				
Исходные НА	2.20	3.9 ± 0.3	6.2	100
Слой 2	2.62	3.5 ± 0.3	12.0 (5 ± 1)	10
Слой 1	2.90	2.9 ± 0.2	19.5 (2.5 ± 0.5)	2
RUDDM (ультрацентрифуга, 90 мин)				
Исходные НА	2.20	3.9 ± 0.3	6.2	100
Слой 2	2.55	3.4 ± 0.3	12.0 (5 ± 1)	11
Слой 1	3.01	2.8 ± 0.2	19.5 (2.5 ± 0.5)	1
SDND (микроцентрифуга, 360 мин)				
Исходные НА	2.65	3.2 ± 0.3	9.2	100
Слой 2	3.24	2.8 ± 0.3	11.5 (5 ± 1)	20
Слой 1	3.53	2.6 ± 0.2	18.0 (3.0 ± 0.5)	21
SDND (ультрацентрифуга, 90 мин)				
Исходные НА	2.65	3.2 ± 0.3	9.2	100
Слой 2	3.15	2.7 ± 0.3	11.5 (5 ± 1)	17
Слой 1	3.45	2.5 ± 0.2	18.0 (3.0 ± 0.5)	20
NanoAmando				
Исходные НА	2.2	3.9 ± 0.3	8.2	100
Слой 2	2.65	3.2 ± 0.3	10.0 (6 ± 1)	10
Слой 1	2.95	2.9 ± 0.2	12.0 (5 ± 1)	4

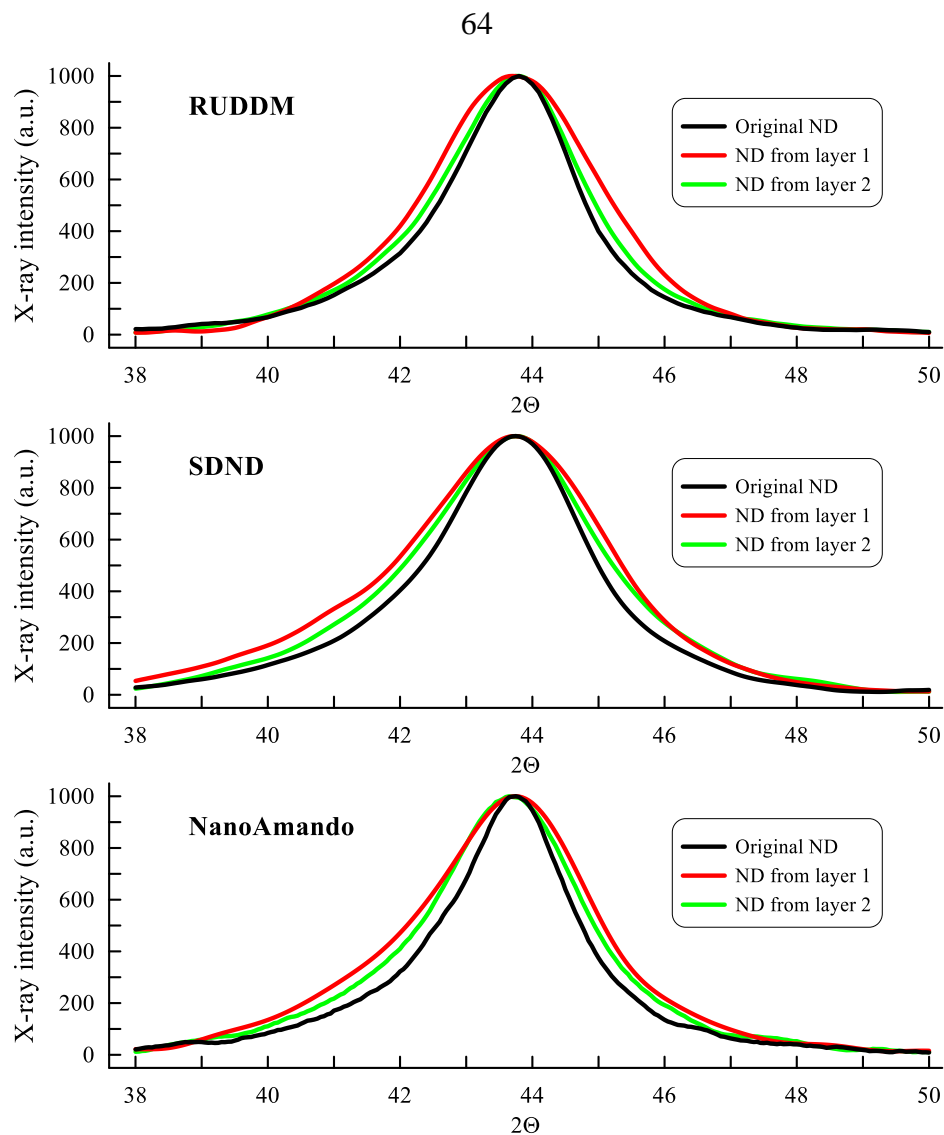
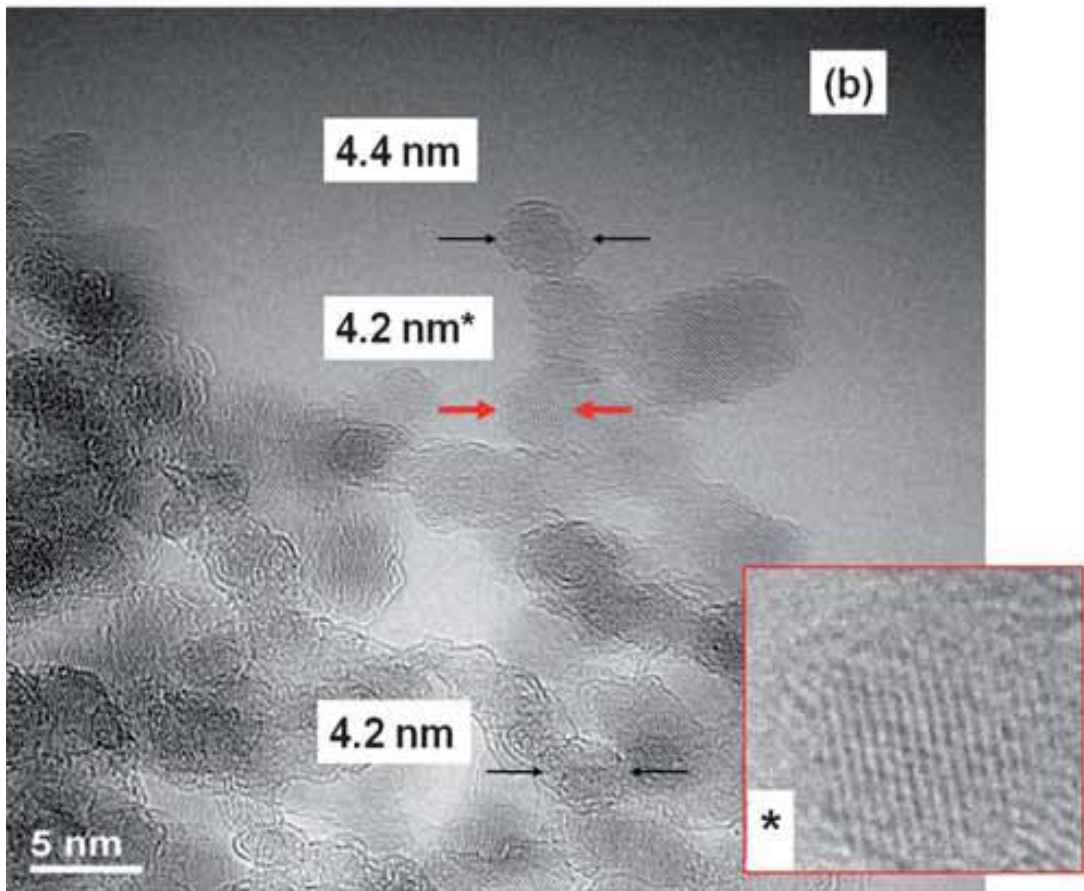
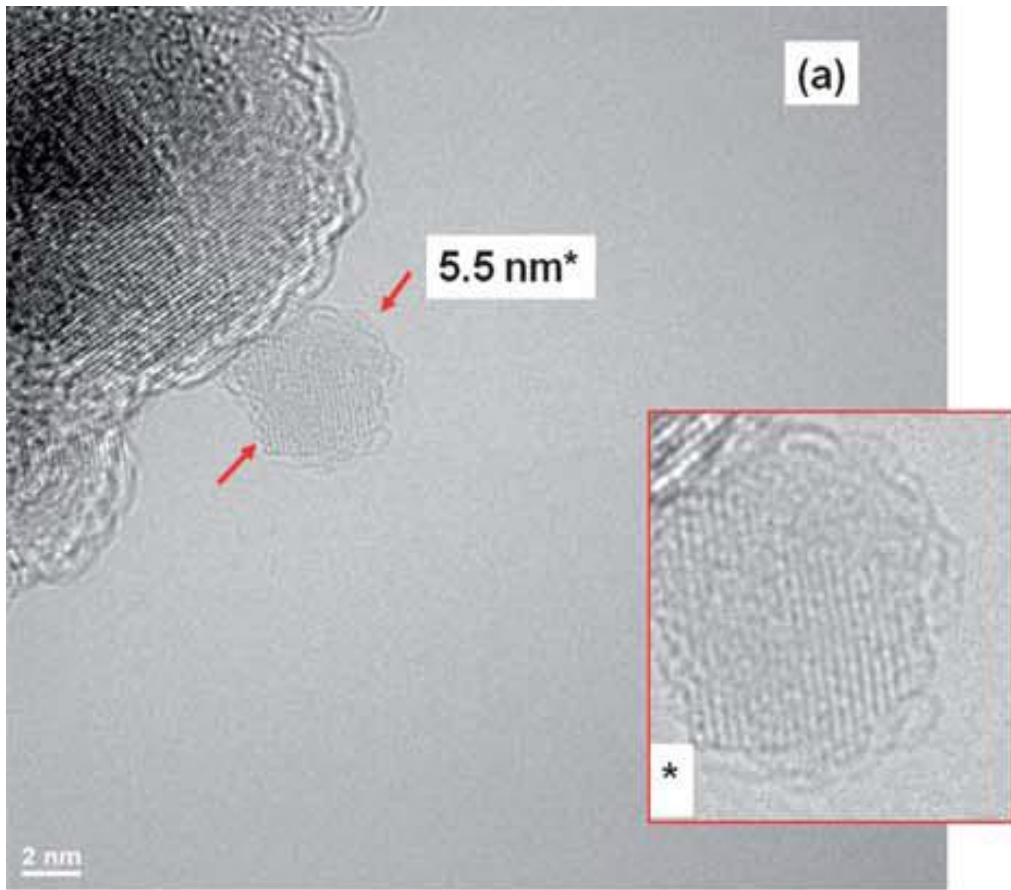


Рис. 11. Уширение основного (111) рефлекса алмаза после фракционирования исходных образцов наноалмазов SDND, NanoAmando и RUDDM.

Сопоставление данных для микроцентрифуги и для ультрацентрифуги показывает, что получаемые фракции в подобранных условиях ультрацентрифугирования идентичны, что позволяет в дальнейшем использовать более выгодную в отношении трудозатраты/выход продукта ультрацентрифугу, (но также пользоваться и микроцентрифугой в отсутствие первой).

Представленные данные хорошо подтверждают уже обнаруженную возможность сепарации первичных частиц в центрифуге, хотя они находятся в агрегированном состоянии. Тем не менее, наименьшие по размеру кристаллиты устойчиво обнаруживаются именно в верхней фракции, состоящей из агрегатов наименьшего размера. Содержание такой фракции в случае SDND максимально. Полученные методом РД размеры хорошо коррелируют с данными ПЭМ, представленными на рис. 12. Кроме того, как и следует из теории ДСК, в случае частиц с минимальной полидисперсностью наблюдается наибольшее согласие между данными ДСК и РД (SDND и RUDDM слой 1).



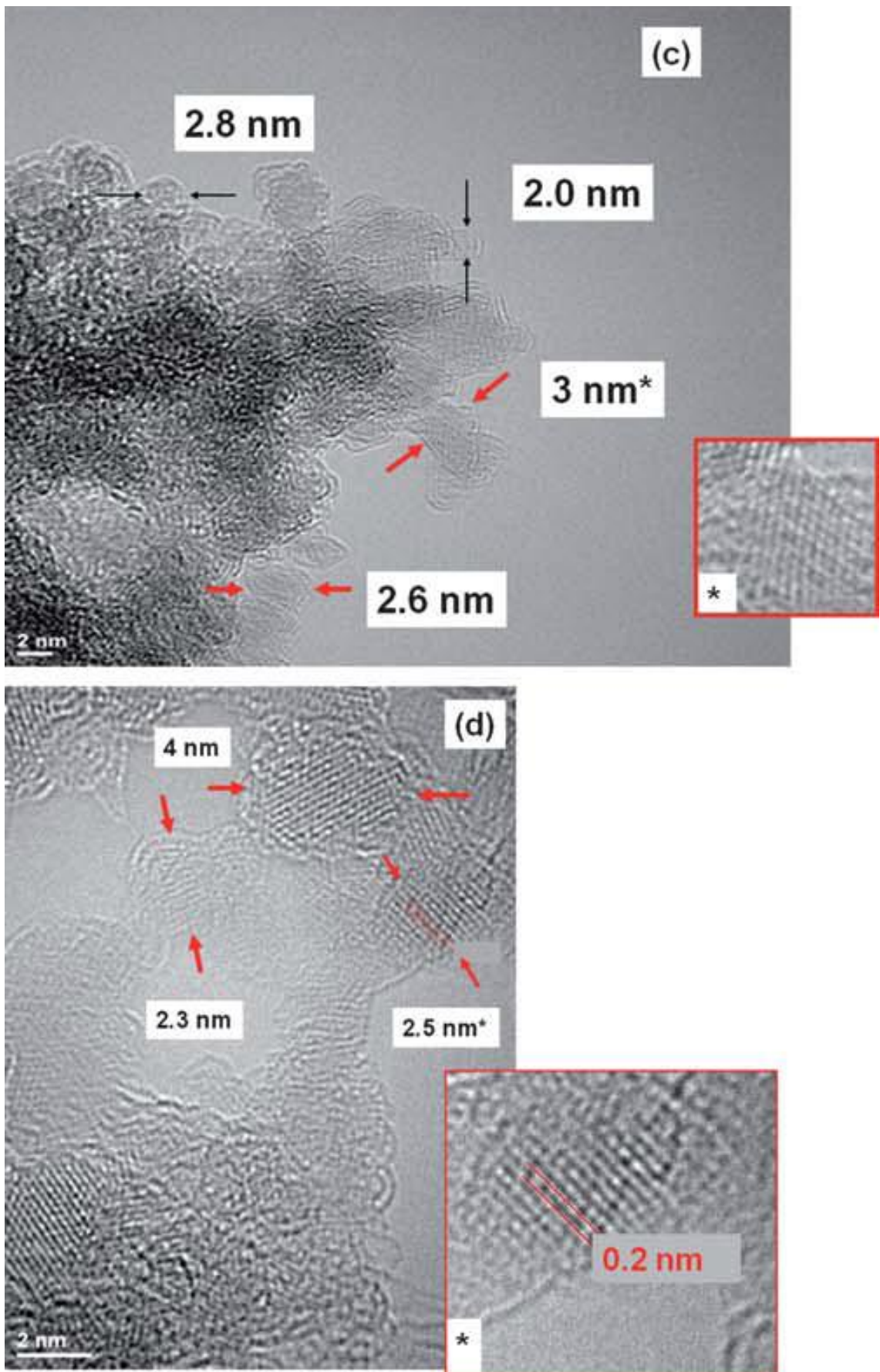


Рис. 12. Фотографии ПЭМ высокого разрешения образцов RUDDM (верхняя фракция, слой 1) после 15 (a), 180 (b) и 360 (c) минут центрифугирования и образца SDND после 360 минут центрифугирования (d). Красные стрелки указывают на алмазные структуры, в увеличенном виде некоторые из них представлены на вставках.

3.6. Заключение из главы 3

Таким образом ДСК впервые применена для оценки размера кристаллитов в нанодиамазах и показано, что размер, полученный из ДСК, хорошо коррелирует с размерами из данных РД при отсутствии заметной агрегации. На основе экспериментов мы высказали предположение, что ДСК параметр ΔT характеризует степень полидисперсности образцов нанодиамазов в порошке и может служить новой, легко измеряемой и стабильной количественной характеристикой нанодиамазов. Сопоставление данных, получаемых из ДСК с данными других методов, прежде всего РД и ПЭМ, показало, что этот метод дает возможность проводить экспресс-оценку размера первичных частиц и степени агрегации нанодиамазов. Кроме того, в результате экспериментов с длительным фракционированием одного и того же образца показано, что ДСК более чувствителен к изменению размера, чем РД. В результате экспериментов с фракционированием мы подтвердили, что в случае наших образцов первичный размер кристаллов составляет 3–6 нм, а средний размер характеризует подавляющее количество первичных кристаллов в образце.

Мы считаем, что предложенный ДСК-подход к оценке степени полидисперсности и размера наночастиц и порядка 5 нм и ниже может быть распространен не только на нанодиамазы, но и на другие подобные объекты.

ГЛАВА 4. Анализ неорганических примесей на поверхности наноалмазных частиц

Все более активное использование наноалмазов, как и других наноматериалов, в биологии, медицине и современных технологиях требует значительно большего числа параметров, которые необходимо оценивать в этих объектах, чем это практиковалось в традиционных областях их использования [192]. Существующая литература пока не дает однозначного ответа на вопрос, какие примеси и как могут отразиться на тех или иных свойствах наноалмазов и их применимости в этих областях. Однако целый ряд данных, как для наноалмазов, так и для других углеродных наноматериалов, показывает, что весьма значительную роль играет микропримесный неорганический состав (Fe, Ni, Cu, Hg, Pb, Zn, Ca, Na и других), который влияет на биосовместимость, биохимические, физико-химические характеристики, адсорбционные и другие свойства наноматериалов [236, 237]. В частности, показано, что поверхностные концентрации широкого круга элементов в наноалмазах влияют на их свойства как сорбентов для хроматографического и сорбционного разделения [246]. Тем не менее, вопросу химического многоэлементного анализа наноалмазов до сих пор не уделялось должного внимания, хотя о важности этого параметра некоторые исследователи говорили еще в самом начале исследований этих материалов [111, 212]. Таким образом, необходимо определять этот состав.

Наноалмазы представляют собой достаточно сложный объект для элементного анализа. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, наноалмазы на 95–98% состоят из углерода, таким образом, все остальные элементы присутствуют на уровне сотен–единиц мкг/г и ниже. Во-вторых, сложная технология производства и существующие в литературе данные [183, 195, 211, 212] показывают, что разброс в содержаниях и наборе элементов может быть значительным. Таким образом, для определения микропримесного состава необходимо выбрать метод, который бы мог использоваться как для широкого круга элементов, так и в широком диапазоне содержаний. Исходя из этого ясно, что для анализа микропримесного состава наноалмазов хорошо подходит метод ИСП–АЭС как многоэлементный, высокочувствительный, селективный и экспрессный метод атомной спектроскопии.

Как и большинство других методов атомной спектроскопии, ИСП–АЭС нуждается в построении градуировочных функций на образцах сравнения, адекватных объекту анализа и проверке правильности на аттестованных образцах. Отсутствие таковых создает существенное препятствие на пути использования этого метода для анализа наноалмазов. Более того, наилучшим образом ИСП–АЭС работает с жидкими образцами (как правило, водными растворами), а наноалмазы в строго термодинамическом смысле нерастворимы в жидкостях.

Вследствие этого в работе было необходимо решить две химико-аналитические задачи, необходимые для разработки способа определения микропримесного состава наноалмазов:

- 1) Разработать способы пробоподготовки наноалмазов, обеспечивающие хорошую правильность их анализа при помощи ИСП-АЭС.
- 2) Подобрать образцы сравнения, которые могут быть использованы для ИСП-АЭС анализа наноалмазов.

При решении первой задачи, мы сравнивали три различных метода пробоподготовки образцов, включавших прямой ввод коллоидных растворов или суспензий в спектрометр, классическое разложение термическим озолением с последующей кислотным разложением золы и экстракцию примесей кислотами. При решении второй задачи, необходимо было выбрать внешние стандартные образцы, которые могли бы быть использованы для анализа наноалмазов (предпочтительно традиционные стандарты для ИСП-АЭС), а также выбрать условия использования внутренних стандартов для ИСП-АЭС наноалмазов.

Кроме того, с нашей точки зрения, для анализа наноалмазов (особенно полуфабрикатов на различных стадиях производства) привлекательна рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), не требующая перевода пробы в раствор. В результате, мы полагали важным оценить принципиальные возможности анализа наноалмазов при помощи РФС с минимальной пробоподготовкой.

4.1. Материалы и методы

Основная часть результатов получена с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, который при своем современном состоянии позволяет экспрессно определять почти 70 элементов на уровне единиц мкг/л в растворе. При пробоподготовке образцов для ИСП-АЭС мы использовали современное оборудование для пробоподготовки — автоклавы с микроволновым нагревом, автоматические гравиметрические анализаторы влажности и ультразвуковую обработку. Для определения ртути использовали метод непламенной атомной абсорбции с пиролитическим разложением пробы, позволяющий определять ртуть на уровне единиц нг/г в твердой матрице. Кроме того, для качественного подтверждения присутствия в пробах некоторых элементов, а также для оценки перспектив использования этого метода для анализа наноалмазов мы использовали волнодисперсионную рентгенофлуоресцентную спектроскопию.

4.1.1. Оборудование

Для ИСП-АЭС измерений использовали аксиальный спектрометр ICP-AES 720-ES («Agilent Technologies», США) с одновременным детектированием линий, оборудованный

низкопоточковой кварцевой неразборной горелкой с внутренним диаметром инжектора 2.4 мм («Glass Expansion», Австралия), двухходовой циклонической распылительной камерой (Agilent Technologies), концентрическим небулайзером (распылителем) Seaspray (Glass Expansion) и смесительным тройником для on-line ввода внутреннего стандарта (Glass Expansion). Пробы подавали с помощью автосамплера SPS3 (Agilent Technologies) и перистальтического насоса с поливиниловыми трубками (1.06 мм, маркировка белая/белая, на подачу образца; 0.25 мм, маркировка оранжевая/голубая, для внутреннего стандарта и 1.65 мм, маркировка голубая/голубая, для дренажа камеры). Некоторые седиментационно-неустойчивые суспензии и растворы гомогенизировали интенсивным ручным встряхиванием непосредственно перед вводом в спектрометр. Для учета различий в физических свойствах распыляемых растворов и повышения правильности анализа использовали внутренний стандарт — раствор ионов La (50 мг/л). Условия проведения ИСП–АЭС измерений приведены в таблице 8. Общее время анализа образца после однократного ввода составляло 2 мин 35 с, все образцы вводили двукратно (кроме специального эксперимента по определению относительного стандартного отклонения). Общий объем образца, необходимый для анализа, составлял 7 мл. Все данные собирались и обрабатывались при помощи программного обеспечения ICP Expert версии 2.0.5 (Agilent Technologies).

Таблица 8 — Условия проведения ИСП–АЭС измерений

Условия регистрации линий	
Мощность (кВт)	1.30
Плазма поток (л/мин)	16.5
Аксиальный поток (л/мин)	1.50
Поток распылителя (л/мин)	1.06
Реплика время чтения (с)	30
Задержка на стабилизацию (с)	10
Репликации	3
Параметры ввода образца	
Задержка подхода образца (с)	25
Насос (обор/мин)	15

Излучение атомов регистрировали на линиях, приведенных в таблице 9. Все линии измеряли одновременно, градуировочные функции строили в режиме MultiCal, используя линейные и квадратичные функции. Определение и коррекцию базовой линии проводили средствами программного обеспечения.

Для определения ртути методом холодного пара в образцах наноалмазов использовали анализатор ртути РА-915+ с пиролитической приставкой РП-91С («Люмэкс», Россия). РА-915+ представляет собой многофункциональный мобильный дифференциальный атомно-абсорбционный спектрометр с Зеемановской коррекцией неселективного поглощения [287-290]. Приставка РП-91С предназначена для атомизации твердых образцов путем сжигания в токе

атмосферного воздуха при температуре 800°C, что позволяет перевести связанные формы ртути в атомный пар. Продукты сгорания поступают в газовую кювету, через которую проходит излучение лампы спектрометра RA-915+, что позволяет определять содержание в них паров ртути. Предел определения ртути, заявленный производителем, составляет 0.5 мг/кг (0.5 нг/г) для навески образца 200 мг [291]. Полное время анализа — 3 мин на одно определение, включая взвешивание образца, его загрузку, сжигание, выгрузку и охлаждение специальной кварцевой лодочки. Типичное время горения образца — 15–40 с.

Для рентгенофлуоресцентных измерений использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ADVANT[®]X Intellipower 4200 XRF Uniquantometr («ARL Thermo Fischer Scientific», Швейцария), оборудованный трубкой с Rh мишенью (максимальная мощность 4.2 кВт, напряжение 60 кВ и сила тока 120 мА), скintилляционным и проточно-пропорциональным счетчиками. Прибор укомплектован 8 кристаллами-анализаторами (AX03, AX09, AX16C, AXBeV, Ge111, LiF200, LiF220, PET), коллиматорами 0.15, 0.25, 0.60 и 2.6°, тремя фильтрами первичного излучения (Be 0.127 мм, Al 0.5 мм, Cu 0.25 мм). Диапазон измеряемых элементов — от Be до U. Прибор позволяет работать в вакуумном (твердые пробы и прессованные таблетки) режиме и в режиме с продувкой гелием (непрессованные порошки или жидкие пробы). Для анализа нанодиазмов применяли как вакуумный, так и гелиевый режим.

Для прессования таблеток для РФС анализа использовали автоматический пресс с максимальным давлением 35 тонн SpexSamplePrep X-Press 3635 («SPEX[®] SamplePrep», США) с пресс-формой для таблеток 40 мм и наковальнями из карбида вольфрама («SPEX[®] SamplePrep»). Для микроволновой обработки использовали микроволновую печь Multiwave 3000 Anton Paar, Австрия) с ротором для 8 тефлоновых сосудов XF 100, позволяющих работать с плавиковой кислотой при температуре до 200°C и давлении до 60 атм.

Для определения содержания воды в образцах использовали инфракрасный термогравиметрический анализатор влажности HG63 («Mettler–Toledo AG Laboratory & Weighing Technologies», Швейцария). Для анализа использовали навеску 1 г, температура сушки — 105°C (абсолютно сухой образец по терминологии ГОСТ 27593-88 (2005) [266] Для измерений использовали встроенные алгоритмы, в частности, критерий остановки процесса «weight loss per unit of time», заключающийся в автоматическом окончании процесса нагрева и расчете величины потери массы как только измерение массы (Δg , мг) в единицу времени (Δt , с) станет меньше определенной величины.

Таблица 9 — Эмиссионные линии элементов, использованные для ИСП–АЭС измерений*

Элем.	Эмиссионные линии (нм.)	Элем.	Эмиссионные линии (нм.)
Ag	328.068, 338.289	Nd	401.224, 410.945, 430.357
Al	308.215, 394.401, 396.152	Ni	230.299, 231.604
As	188.98, 193.696, 197.198	Os	225.585, 228.228, 233.68, 236.735
Au	208.207, 211.068, 242.794, 267.594	P	177.434, 213.618, 214.914, 253.561
B	208.956, 249.678, 233.527	Pb	220.353, 261.417
Ba	233.527, 455.403, 493.408	Pd	340.458, 342.122, 351.694, 360.955
Be	234.861, 313.107	Pr	410.072, 422.293, 422.532
Bi	222.821, 223.061, 289.799, 306.771	Pt	214.424, 265.945, 273.396, 299.796, 306.471
Ca	393.366, 396.847, 422.673	Rb	420.179, 780.026
Cd	214.439, 226.502	Re	197.248, 221.427, 227.525, 346.045
Ce	418.659, 446.021, 456.236, 462.816	Rh	343.488, 350.252, 352.803, 369.236
Co	231.16, 237.863, 238.892	Ru	240.272, 245.657, 267.876, 349.894
Cr	267.716, 283.563, 313.205, 357.868	S	180.669, 181.972, 182.562
Cs	455.522, 697.327	Sb	217.582, 231.146
Cu	324.754, 327.395	Sc	335.372, 357.253, 361.383, 424.682
Dy	340.78, 352.398, 353.171, 387.211, 394.468, 400.045	Se	196.026, 203.985, 206.279
Er	326.478, 337.275, 349.91, 369.265, 390.631	Si	250.69, 251.432, 251.611
Eu	397.197, 412.972, 420.504, 443.558	Sm	359.259, 442.434, 446.734
Fe	238.204, 239.563, 259.94	Sn	189.925, 326.233
Ga	287.423, 294.363, 417.204	Sr	346.445, 407.771, 421.552
Gd	335.048, 336.224, 342.246, 358.496, 376.84, 379.638	Ta	238.706, 263.558, 267.59, 268.517
Ge	219.871, 259.253, 265.117	Tb	332.44, 350.914, 360.044, 367.636
Hf	263.872, 277.336, 301.29, 339.979	Te	214.282, 225.903, 238.579
Hg	194.164, 253.652	Th	283.73, 318.019, 335.123, 401.913
Ho	339.895, 341.644, 345.6, 379.675	Ti	334.188, 334.941, 336.122, 337.28
In	230.606, 325.609, 410.176	Tl	190.794, 351.923
Ir	212.681, 224.268, 236.804	Tm	313.125, 342.508, 379.576, 384.802
K	766.491, 769.897	U	367.007, 409.013
Li	610.365, 670.783	V	289.265, 292.401, 311.837
Lu	261.541, 307.76, 547.668	W	207.912, 220.449, 224.876, 248.923
Mg	279.553, 279.8, 280.27, 285.213	Y	360.074, 371.029, 377.433, 437.494
Mn	257.61, 293.305, 293.931	Yb	289.138, 328.937, 369.419, 398.799
Mo	281.615, 284.824, 289.099, 379.825	Zn	206.2, 213.857
Na	568.821, 588.995, 589.592	Zr	327.307, 339.198, 343.823, 349.619
Nb	313.078, 316.34, 322.547	La	333.749, 408.671, 492.178, 379.477, 379.082

*Некоторые линии не использовались для количественного анализа из-за наличия спектральных интерференций. Подробнее см. раздел 4.5.

4.1.2. Материалы

Для обзорного качественного и количественного ИСП–АЭС анализа использовали 68-элементный стандартный раствор ICP-MS-68B (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu,

Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru концентрацией по 100 мг/л; «High Purity Standards», США). Для приготовления различных градуировочных растворов и смесей использовали 24-элементный стандарт ICP-AM-6 (Ag, Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb,100, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Tl, V, Zn концентрацией по 100 мг/л; «High Purity Standards», США), 4-х элементный стандарт ICP-AM-15 (Na, K, Ca, Mg концентрацией по 10000 мг/л; «High Purity Standards», США); одноэлементные стандарты Ti, Zr, W, Sn, Hg, Si, Ca, Mg, K, Na, La с концентрацией 1000 мг/л («Inorganic Ventures»), Fe концентрацией 10000 мг/л («High Purity Standards»), ГСО 7791-2000 иона PO₄ (0.5 г/л; «Экоаналитика», Россия), ГСО 8746-2006 иона SO₄ (1 г/л; «Экоаналитика»).

Образцы сравнения для градуировочной функции для непламенной ААС готовили из порошка SiO₂ (силикагель), «Реахим» и ГСО иона ртути (II) № 7343-96 (концентрация Hg 1 мг/мл). Контроль правильности определения ртути в наноалмазах в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [292] проводили при помощи ГСО почвы с аттестованным валовым содержанием ртути (0.4 ± 0.1) мг/кг. Термическое сжигание образцов проводили в платиновых тиглях.

Для приготовления градуировочных смесей для количественного РФС анализа тяжелых металлов использовали спектрально чистый графит (ЗАО «Карботек»). В качестве подложки для таблеток использовали борную кислоту квалификации ч.д.а. («Химмед»).

Для кислотного разложения и экстракции, а также для приготовления градуировочных растворов (кроме ртути) использовали 69% азотную и 37% соляную (PA-ACS-ISO grade, Panreac, Испания) и 40% фтороводородную кислоты (ISO grade, Sigma-Aldrich). Для приготовления градуировочных растворов для определения ртути использовали специальную 69% азотную кислоту с гарантированным содержанием ртути менее 10⁻⁷% (Panreac, Испания).

4.1.3. Методики исследований

Методика 6. Приготовление 0.3М раствора азотной кислоты.

Все градуировочные растворы готовили на 0.3М азотной кислоте. Для этого в колбу объемом (1000 ± 0.8) мл помещали 15 мл 69% азотной кислоты и разбавляли до метки деионизированной водой и перемешивали.

Методика 7. Приготовление градуировочных растворов для обзорного ИСП-АЭС анализа.

Для получения трех базовых растворов, соответствующих трем исходным аттестованным растворам (solution A, B и C) 68-элементного стандартного раствора ICP-MS-68B в три мерные колбы объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали по 1000 мкл указанных растворов, добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Рабочие растворы готовили в полипропиленовых

пробирках объемом 10 мл, внося в них необходимые количества базовых растворов и 0.3М азотной кислоты в соответствии с таблицей 10 (всего 15 растворов).

Таблица 10 — Составы градуировочных растворов для обзорного ИСП–АЭС анализа

Обозначение в протоколе ИСП-АЭС	Концентрации ионов, мкг/л	Базовые растворы, мкл	0.3М HNO ₃ , мл
Стандарт 1	10	50	9950
Стандарт 2	100	500	9500
Стандарт 3	500	2500	7500
Стандарт 4	1000	5000	5000
Стандарт 5	2000	10000	0

Методика 8. Приготовление градуировочных растворов для количественного ИСП–АЭС анализа.

Для получения базового раствора № 1 в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали по 1000 мкл стандарта ICP-AM-6 и стандартов Ti, Zr, по 100 мкл стандартов As, W, Mo, Sn. В колбу добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Для получения базового раствора № 2 в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали по 5000 мкл стандартов Na, Ca и 500 мкл стандартов K, Mg, добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Для получения базового раствора № 3 в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали 10000 мкл стандарта PO₄, 1000 мкл стандарта SO₄, 500 мкл стандарта Fe, добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Для получения базового раствора № 4 в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали 1000 мкл стандарта Si, добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Для получения базового раствора № 5 в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл помещали 1000 мкл стандарта Hg, добавляли 0.3М азотной кислоты до метки и перемешивали. Рабочие растворы готовили в полипропиленовых мерных колбах объемом (50.00 ± 0.12) мл или полипропиленовых пробирках объемом 10 мл, внося в них необходимые количества базовых растворов и 0.3М азотной кислоты в соответствии с таблицами 11 и 12.

Методика 9. Приготовление коллоидных растворов для прямого ввода в спектрометр.

Точную навеску порошка наноалмазов (500.0 ± 0.1) мг помещали в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл, добавляли (50.00 ± 0.12) мл деионизированной воды и перемешивали. Суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 5–6 ч.

Методика 10. Термическое озоление наноалмазов и кислотное разложение золы

Точную навеску порошка наноалмазов (250.0 ± 0.1) мг помещали в открытый платиновый тигель, объемом 20 мл, вносили в разогретую до необходимой температуры печь (см. ниже) и выдерживали в течение 2–3 ч до полного сгорания.

Таблица 11 — Составы градуировочных растворов для ИСП–АЭС анализа

Обозначение в протоколе ИСП-АЭС	Концентрации ионов Ag, As, Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Si, Na, Sr, Sn, Tl, V, W, Zn, мкг/л	Концентрации ионов Ti, Zr, мкг/л	Базовый раствор № 1, мкл	0.3M HNO ₃ , мл
Стандарт 1	1	10	25	в 50-мл колбах
Стандарт 2	2	20	50	
Стандарт 3	4	40	100	
Стандарт 4	10	100	250	
Стандарт 5	20	200	100	9900
Стандарт 6	40	400	200	9800
Стандарт 7	80	800	400	9600
Стандарт 8	120	1200	600	9400
Стандарт 9	200	2000	1000	9000
Стандарт 10	300	3000	1500	8500
Стандарт 11	400	4000	2000	8000
Стандарт 12	1000	10000	5000	5000
Стандарт 13	1400	14000	7000	3000
Стандарт 14	2000	20000	10000	0
–	Концентрации ионов Na, Ca, мг/л	Концентрации ионов K, Mg, мг/л	Базовый раствор № 2, мкл	0.3M HNO ₃ , мкл
Стандарт 15	1	0.1	100	9900
Стандарт 16	5	0.5	500	9500
Стандарт 17	10	1	1000	9000
Стандарт 18	25	2.5	2500	7500
Стандарт 19	50	5	5000	5000
Стандарт 20	100	10	10000	0
–	Концентрации ионов Fe, PO ₄ , мг/л	Концентрации иона SO ₄ , мг/л	Базовый раствор № 3, мкл	0.3M HNO ₃ , мкл
Стандарт 21	0.5	0.1	50	9950
Стандарт 22	1	0.2	100	9900
Стандарт 23	5	1	500	9500
Стандарт 24	10	2	1000	9000
Стандарт 25	50	10	5000	5000
Стандарт 26	100	20	10000	0
–	Концентрации иона Si, мг/л		Базовый раствор № 4, мкл	0.3M HNO ₃ , мкл
Стандарт 27	0.2		100	9900
Стандарт 28	0.5		250	9750
Стандарт 29	1		500	9500
Стандарт 30	5		2500	7500
Стандарт 31	10		5000	5000
Стандарт 32	20		10000	0

Таблица 12 — Составы градуировочных растворов ртути для ИСП–АЭС анализа

Обозначение в протоколе ИСП-АЭС	Концентрация ионов Hg, мг/л	Базовый раствор № 5, мкл	0.3M HNO ₃ , мкл
Стандарт 33	1	100	9900
Стандарт 34	5	500	9500
Стандарт 35	10	1000	9000
Стандарт 36	50	5000	5000
Стандарт 37	100	10000	0

Таблица 13 — Условия проведения микроволнового разложения и кислотной экстракции

Параметр	Значение
Мощность микроволнового нагрева	1000 Вт
Контролируемый параметр	давление (p-program)
Предельно допустимое давление	60 бар
Допустимая скорость роста давления	0.5 бар/с
Температура в автоклавах	180–200 °С
Время выхода на заданную мощность нагрева	5 мин
Время нагрева после выхода на заданную мощность	90 мин*
Принудительное охлаждение после окончания процесса	до 50°С

*60 или 180 мин для кислотной экстракции

Далее тигель извлекали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры, добавляли 1 мл HNO₃ и количественно переносили золу в тефлоновый автоклав XF100 для микроволнового разложения. Тигель трижды промывали 1 мл HNO₃, промывку переносили в тот же автоклав. После этого туда же добавляли 2 мл HCl, закрывали крышкой и помещали в микроволновую печь. Разложения проводили в условиях, представленных в таблице 13. После окончания процесса суспензию количественно переносили в полипропиленовую колбу объемом (25.0 ± 0.1) мл, автоклав промывали деионизированной водой, промывные воды переносили в ту же колбу. После охлаждения раствора до комнатной температуры его доводили до метки, перемешивали и переносили для хранения в 50-мл полипропиленовые пробирки. Температуры для озоления: RUDDM 2011 and 2012; SDND — 550–600°С, но не выше; RDDM — 850–900°С; все остальные наноалмазы — 650°С.

Методика 11. Кислотная экстракция

Точную навеску порошка наноалмазов (250.0 ± 0.1) мг помещали в тефлоновый автоклав XF100 для микроволнового разложения, добавляли 6 мл HNO₃, слегка перемешивали, закрывали крышкой и помещали в микроволновую печь. Разложения проводили в условиях, представленных в таблице 13. После окончания процесса суспензию количественно переносили в полипропиленовую колбу объемом (25.0 ± 0.1) мл, автоклав промывали деионизированной водой, промывные воды переносили в ту же колбу. После охлаждения раствора до комнатной температуры его доводили до метки. После полного оседания взвеси наноалмазов

(~ 1 сут.) надосадочную жидкость переносили для хранения в 50-мл полипропиленовые пробирки.

Методика 12. Определение влажности

Для термогравиметрического определения влажности точную навеску порошка наноалмазов ~1 г помещали в анализатор, нагревали ИК-излучением до 105°C и выдерживали до постоянной массы (самый чувствительный критерий отключения — изменение массы не более 1 мг за 140 с).

Методика 13. Приготовление градуировочных смесей для непламенной пиролитической ААС

Градуировочные смеси готовили из свободного от ртути порошка силикагеля и растворов с точно известным содержанием ртути. Для этого 5 мл ГСО ртути(II) 7343-96 помещали в стеклянную мерную колбу объемом (50.0 ± 0.1) мл и разбавляли 0.3М раствором азотной кислоты (свободной от ртути) до метки, получая базовый раствор № 1 с содержанием ртути 100 мг/л. Затем 5 мл базового раствора № 1 помещали в стеклянную мерную колбу объемом (50.0 ± 0.1) мл и разбавляли 0.3М раствором азотной кислоты до метки, получая базовый раствор № 2 с содержанием ртути 10 мг/л. Далее необходимое количество SiO₂ (см. таблицу 14) помещали в полипропиленовые сосуды объемом 30 мл, добавляли требуемое количество базовых растворов, смачивая поверхность порошков, но не касаясь стенок. В качестве холостой смеси использовали 10 г чистого силикагеля, помещенного в такой же сосуд. Все смеси, включая холостой, вносили в сушильный шкаф, нагретый до температуры 35°C, и выдерживали в течение 1 ч для высыхания, затем смеси извлекали и охлаждали до комнатной температуры, закрывали крышками и интенсивно перемешивали встряхиванием в течение нескольких минут.

Таблица 14 — Составы градуировочных смесей для непламенной ААС

Содержание Hg в смеси, мкг/г	Объем базового раствора № 2, мкл	Объем базового раствора № 1, мкл	Масса SiO ₂ , г
0.01	10	—	10.000
0.05	20	—	4.000
0.10	20	—	2.000
0.20	40	—	2.000
0.40	60	—	2.000
0.60	120	—	2.000
0.80	160	—	2.000
1.00	—	20	2.000
2.00	—	40	2.000
5.00	—	100	2.000
10.0	—	200	2.000

Методика 14. Измерение градуировочных смесей методом непламенной пиролитической ААС

Точную навеску каждой градуировочной смеси (около 100 мг) помещали в кварцевую лодочку для сжигания, запускали регистрацию записи фонового сигнала, вводили лодочку в печь приставки РП-91С. Регистрировали абсорбцию до тех пор, пока вся ртуть не испариться и сигнал не вернется к фоновым значениям (около 30–40 с.). Для холостой смеси проводили 10 параллельных измерений и по 3 для всех остальных смесей.

Методика 15. Измерение образцов с низким содержанием ртути (без разбавления)

Точную навеску каждого образца (50–300 мг) помещали в кварцевую лодочку и регистрировали сигнал как описано в методике 14 для градуировочных образцов. Для каждого образца проводили по 3 параллельных измерения с разными навесками, например 100, 200 и 300 мг.

Методика 16. Измерение образцов с высоким содержанием ртути (с разбавлением)

Образцы с высоким содержанием ртути (>10 мкг/г) разбавляли с помощью порошка чистого силикагеля. Для этого необходимые количества SiO₂ и наноалмазов согласно таблице 15 помещали в полипропиленовые емкости и интенсивно перемешивали встряхиванием в течение нескольких минут. Полученные смеси и чистый SiO₂ измеряли по 6 раз как описано в методике 14.

Таблица 15 — Составы смесей НА–SiO₂.

Марка наноалмазов	Масса SiO ₂ , г	Масса НА, г	Содержание НА в смеси, %	Кратность разбавления
УДА-С-ГО	1.9050	0.1000	5.0	20.1
УДА-С	1.9052	0.1198	5.9	16.9
УДАГ-С	5.9070	0.0960	1.6	62.5

Методика 17. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ

Регистрацию рентгенофлуоресцентных спектров наноалмазов проводили в виде порошков в гелиевом режиме. Для этого образцы помещали в полипропиленовые сборные кюветы с дном из пленки Spectrolene толщиной 6 мкм, кюветы переносили в держатель образцов, закрывали крышкой, вводили в рентгенофлуоресцентный спектрометр и регистрировали спектры искомых элементов. Условия проведения измерений указаны в таблице 16.

Методика 18. Приготовление градуировочных смесей для количественного РФС анализа

Для приготовления градуировочных смесей в качестве основы использовали спектрально чистый графит. Точные навески порошка графита (1.000 г) помещали в 30-мл предварительно взвешенные полипропиленовые емкости и добавляли необходимые объемы базовых растворов

№ 1–3 с известным содержанием элементов как указано в таблице 17. Смеси № 6–8 тщательно встряхивали, остатки смесей с крышек смывали деионизированной водой в емкости с основной частью смеси. Все приготовленные смеси (№ 1–12) помещали в сушильный шкаф, нагретый до температуры 115°C и высушивали в течение 10 часов, после чего извлекали, охлаждали при комнатной температуре на воздухе в течение 1 часа, затем взвешивали. Полученные порошки тщательно перемешивали шпателем из нержавеющей стали.

Таблица 16 — Условия регистрации линий рентгеновской флуоресценции

Параметр	Значение для линий					
	Hg L _α	Ag K _α	Ce K _α	Hf L _α	Zr K _α , Y K _α	Cl K _α
Напряжение, кВ	60					30
Ток, мА	70					100
Фильтр первичного излучения	Al 0.5 мм	Cu 0.25 мм		Be 0.127 мм		
Коллиматор	0.25					0.6
Кристалл-анализатор	LiF200					Ge111
Детектор	SC					FPC
Вращение пробы	да					
Время интегрирования, с	4	6	4	4	4	2
Угол начала сканирования, 2Θ°	35	15	9	44	21.5	91.5
Угол конца сканирования, 2Θ°	37	17	11	48	25	94.5
Шаг сканирования, 2Θ°	0.025					0.1
Тип сканирования	Быстрое цифровое					
Дискриминатор нижнего уровня	30	40				
Окно дискриминатора	90	100	100	70	100	100

Навеску каждой из полученных смесей (300.0 ± 0.1) мг помещали в пресс-форму для таблеток 40 мм (предварительно в нее вставляли наковальню из карбида вольфрама и специальный алюминиевый цилиндр для уменьшения диаметра до 29 мм), равномерно распределяя порошок по всей площади диска. Затем убирали цилиндр и аккуратно, не повреждая слоя графита, засыпали (15.0 ± 0.1) г борной кислоты. Пресс-форму закрывали второй наковальней, вставляли плунжер и прессовали таблетку (15 тонн, 1.0 мин прессование/1.0 мин релаксация). Полученные таблетки вносили в рентгенофлуоресцентный спектрометр и регистрировали излучение выбранных элементов при условиях, указанных в таблице 18.

Методика 19. Приготовление градуировочных смесей для количественного рентгенофлуоресцентного определения Si и Cl

Для приготовления градуировочных смесей в качестве основы использовали RUDDM 3. Точные навески порошка НА (1.000 г) помещали в 30-мл полипропиленовые емкости (для приготовления смесей № 9–12 емкости предварительно взвешивали) и добавляли растворы с известным содержанием Si и Cl (процедура их приготовления изложена ниже) как указано в таблице 19. К смесям 5–12 также добавляли по 5 мл деионизированной воды и аккуратно перемешивали суспензию круговыми движениями, не используя каких-либо перемешивающих элементов, добиваясь относительной однородности суспензии. Эти смеси затем помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. После этого все приготовленные смеси (№ 1–12) помещали в сушильный шкаф, нагретый до температуры 115°C и высушивали в течение 3 часов, после чего извлекали и охлаждали при комнатной температуре. Для смесей № 9–12 измеряли массу полученного порошка после высушивания с целью учета разбавления наноалмазов солями, для остальных смесей изменением массы пренебрегали ввиду ее малости.

В качестве базового раствора кремния № 1 использовали готовый раствор силиката натрия с паспортным содержанием SiO_2 (27 ± 1.5) масс. %. С учетом паспортной плотности раствора (1.35 ± 0.05) г/мл концентрация SiO_2 составила (364 ± 18) г/л. Для приготовления базового раствора хлоридов № 2 с концентрацией Cl (100 ± 1) г/л 8.240 г NaCl помещали в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл, добавляли ~ 25 мл деионизированной воды, перемешивали до полного растворения соли, затем добавляли 500 мкл концентрированной HNO_3 для консервации раствора, доводили до метки деионизированной водой и перемешивали. Плотность полученного раствора NaCl с концентрацией 164 г/л составила 1.116 г/мл. Для приготовления базового раствора № 3 с концентрацией SiO_2 (14.6 ± 0.7) г/л и Cl (4.0 ± 0.4) г/л в мерную колбу объемом (50.00 ± 0.06) мл добавляли по 2000 мкл базовых растворов № 1 и 2, доводили до метки деионизированной водой и перемешивали. Для приготовления базового раствора № 4 с концентрацией SiO_2 (729 ± 36) мг/л и Cl (200 ± 20) мг/л в мерную колбу объемом (250.00 ± 0.4) мл добавляли по 500 мкл базовых растворов № 1 и 2, доводили до метки деионизированной водой и перемешивали. Измерение рентгенофлуоресцентных сигналов проводили при условиях, представленных в таблице 18.

Таблица 17 — Составы градуировочных смесей для количественного анализа с помощью РФС

№ смеси	Концентрация металлов Al-Zn, мг/л	Концентрация Fe, мг/л	Концентрация Na, K, Ca, Mg, мг/л	Объем базового раствора №1, мкл	Объем базового раствора №2, мкл	Объем базового раствора №3, мкл	Навеска графита, мг	Конечная масса смеси, мг
1	0	0	–	–	–	–	1000	1000
2	10	10	10	100	–	–	1000	1000
3	25	25	25	250	–	–	1000	1001
4	50	50	50	500	–	–	1000	1001
5	100	100	100	1000	–	–	1000	1002
6	199	199	199	2000	–	–	1000	1005
7	396	396	396	4000	–	–	1000	1009
8	975	1463	1463	10000	50	50	1000	1026
9	0	2372	2372	–	250	250	1000	1054
10	0	4515	4515	–	500	500	1000	1108
11	0	6826	6826	–	800	800	1000	1172
12	0	8230	8230	–	1000	1000	1000	1215

Базовый раствор № 1 (по 100 мг/л): Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Tl, V, Zn (ICP-AM-6)

Базовый раствор № 2 (10000 мг/л): Fe

Базовый раствор № 3 (по 10000 мг/л): Na, K, Ca, Mg (ICP-AM-15)

Таблица 18 — Условия измерений для количественного анализа с помощью РФС

Линия	Максимум 2 θ , °	Фон 1, °	Фон 2, °	Кристалл	Детектор	Коллиматор	Дискр. нижнего уровня	Окно дискр.	Время счета, с	Напряжение, кВ	Сила тока, мА
Al K $\alpha_{1,2}$	144.713314	-1.3	1.5	PET	FPC	0.6	40	100	6	30	95
B K $\alpha_{1,2}$	49.818696	-4	4	AXBeB	FPC	2.6	35	90	40	30	95
Ba K $\alpha_{1,2}$	11.019667	-0.6	0.6	LiF200	SC	0.25	40	100	12	60	50
C K $\alpha_{1,2}$	30.416004	-10	10	AX16C	FPC	2.6	35	90	30	30	95
Ca K $\alpha_{1,2}$	113.086251	-1.5	1.5	LiF200	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Cl K $\alpha_{1,2}$	92.761319	-2	2	Ge111	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Co K $\alpha_{1,2}$	52.795154	-0.3	0.3	LiF200	FPC	0.25	40	100	18	60	70
Cr K $\alpha_{1,2}$	69.354386	-0.8	0.8	LiF200	FPC	0.25	40	100	6	60	50
Cu K $\alpha_{1,2}$	45.027372	-0.5	0.5	LiF200	SC	0.25	40	100	12	60	50
Fe K $\alpha_{1,2}$	57.517936	-0.6	0.6	LiF200	FPC	0.25	40	100	6	60	50
K K $\alpha_{1,2}$	136.684113	-1.5	1.5	LiF200	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Mg K $\alpha_{1,2}$	37.434183	-1.2	1.2	AX03	FPC	0.6	40	100	20	30	95
Mn K $\alpha_{1,2}$	62.973139	-0.5	0.5	LiF200	FPC	0.25	40	100	12	60	50
Mo K $\alpha_{1,2}$	20.332426	-0.2	0.2	LiF200	SC	0.15	40	100	18	60	60
N K $\alpha_{1,2}$	41.254315	-2.5	4	AX09	FPC	2.6	40	100	40	30	95
Na K $\alpha_{1,2}$	45.46641	-1.5	1.5	AX03	FPC	0.6	40	100	20	30	95
Ni K $\alpha_{1,2}$	48.666991	-0.5	0.5	LiF200	SC	0.25	40	100	12	50	50
O K $\alpha_{1,2}$	100.060819	-4	4	AX03	FPC	0.6	40	100	40	30	95
P K $\alpha_{1,2}$	141.035005	-2	2	Ge111	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Pb L $\alpha_{1,2}$	33.932063	-0.4	0.3	LiF200	SC	0.25	40	100	12	50	80
Rh K $\alpha_{1,2}$	24.870607	0	0	LiF220	SC	0.25	40	100	12	60	40
Rh K α Compton	18.57	0	0	LiF200	SC	0.25	40	100	6	50	50
S K $\alpha_{1,2}$	110.687718	-2	2	Ge111	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Si K $\alpha_{1,2}$	109.028496	-2	2	PET	FPC	0.6	40	100	12	30	95
Sn K $\alpha_{1,2}$	14.038671	-0.3	0.3	LiF200	SC	0.6	40	100	12	60	50
Sr K $\alpha_{1,2}$	25.149048	-0.5	0.5	LiF200	SC	0.25	40	100	6	60	50

Ti K $\alpha_{1,2}$	86.137329	-0.9	0.9	LiF200	FPC	0.25	40	100	6	60	50
V K $\alpha_{1,2}$	76.932751	-0.3	0.2	LiF200	FPC	0.15	40	100	12	60	60
W L $\alpha_{1,2}$	43.018337	-0.4	0.3	LiF200	SC	0.25	40	100	12	60	50
Zn K $\alpha_{1,2}$	41.798876	-0.5	0.5	LiF200	SC	0.25	40	100	12	60	50
Zr K $\alpha_{1,2}$	22.551353	-0.5	0.5	LiF200	SC	0.25	40	100	12	60	50

Таблица 19 — Составы градуировочных смесей для количественного рентгенофлуоресцентного определения Si и Cl.

№ смеси	Концентрация SiO ₂ , мкг/г (Расчет)	Концентрация SiO ₂ , мкг/г (с учетом разбавления)	Концентрация Cl, мкг/г, расчет	Концентрация Cl, мкг/г (с учетом разбавления)	Объем базового раствора №1, мкл	Объем базового раствора №2, мкл	Объем базового раствора № 3, мкл	Объем базового раствора № 4, мкл	Навеска НА, мг	Конечная масса смеси, мг
1	0	0	0	0	–	–	–	–	1000	1000
2	72.9	72.9	20	20	–	–	–	100		1000
3	145.8	145.8	40	40	–	–	–	200		1000
4	583.2	583.2	160	160	–	–	–	800		1000
5	1458	1458	400	400	–	–	100	–		1000
6	2916	2916	800	800	–	–	200	–		1000
7	5832	5832	1600	1600	–	–	400	–		1000
8	11664	11664	3200	3200	–	–	800	–		1000
9	36450	34223	10000	9389	100	100	–	–		1065
10	72900	64504	20000	17697	200	200	–	–		1130
11	145800	115685	40000	31738	400	400	–	–		1260
12	291600	191761	80000	52609	800	800	–	–		1521

4.2. Предварительные исследования: учет влажности наноалмазов

Для правильного расчета содержания микропримесей, несомненно, нужно учитывать гигроскопичность изучаемых образцов. Поскольку таковых данных в литературе не обнаружено вовсе, мы измерили содержание воды во всех исходно сухих образцах. Результаты определения влажности методом термогравиметрии представлены в таблице 20. Видно, что для большинства образцов она составляет 2–5%. После измерений несколько образцов мы оставили их на воздухе на 1 ч и измерили влажность заново. Полученные величины совпали в пределах ошибки с первоначальными данными. Кроме того, мы обнаружили, что масса образцов начинает возрастать немедленно после прекращения нагрева. Эти факты позволяют с уверенностью говорить о том, что наноалмазы поглощают влагу из окружающего воздуха до достижения определенного равновесия. Отметим, что влажность образцов NanoAmando 2009 и 2012 составила $(3.0 \pm 0.1)\%$ и $(11.8 \pm 0.3)\%$ соответственно, хотя производитель (единственный из всех) приводил значения порядка 20% (так называемый «hard gel» (твердый гель) или «hydrogel» (гидрогель) в терминологии E. Osawa [273]). Это означает, что «твердый гель» нестабилен в течение длительного времени после вскрытия заводской упаковки и выветривается. Таким образом, при приготовлении растворов наноалмазов с максимальной точностью необходимо измерить и учесть влажность образцов. То же самое относится и к учету влажности при определении микропримесного состава.

Таблица 20 — Содержание воды в образцах наноалмазов ($n = 3$, $P = 0.95$)

Марка наноалмазов	Содержание воды, % масс.	Марка наноалмазов	Содержание воды, % масс.
RDDM	1.3 ± 0.1	УДА-ГО-СП-М1	3.6 ± 0.1
RUDDM 3	5.6 ± 0.2	УДА-ГО-СП-М2	3.5 ± 0.2
RUDDM 2	4.9 ± 0.2	УДА-ТАН	2.9 ± 0.1
RUDDM несорт.	5.0 ± 0.2	УДА-СТП	3.0 ± 0.1
GO1	5.0 ± 0.2	УДА-СП	2.8 ± 0.1
SDND	4.6 ± 0.2	УДА-ГО-СП	4.3 ± 0.2
NanoAmando 2009	3.0 ± 0.1	УДА-С-ГО	5.0 ± 0.2
NanoAmando 2012	11.8 ± 0.3	УДА-С	4.9 ± 0.2
UDD-NanoGroup	6.6 ± 0.2	УДГАГ-С	2.2 ± 0.1
UDD-Alit	2.3 ± 0.2		

4.3. Анализ наноалмазов с помощью ИСП–АЭС

Как мы написали выше, основная задача, которую необходимо решить для разработки условий ИСП–АЭС анализа наноалмазов, лежит в выборе метода пробоподготовки. Очевидно, что в случае наноалмазов она должна учитывать коллоидные

свойства водных дисперсий наноалмазов. Следует отметить (как показано более подробно в главе 6), по способности образовывать коллоидные растворы наноалмазы можно разделить на две большие группы. Первая группа самопроизвольно образует коллоидные растворы (SDND, RUDDM и RDDM) без ультразвуковой обработки, стабильные в течение многих месяцев и лишь небольшая часть материала оседает за это время (порядка ~1–3% исходной массы). Вторая группа, включающая все остальные образцы, не образует коллоидные растворы без ультразвуковой обработки (NanoAmando, RUDDM несортированные, УДА-ГО-СП-М1) самопроизвольно или вообще образует только суспензии с суб-микрометровым размером частиц даже после обработки ультразвуком в течение 10 ч. Последние суспензии очень нестабильны и начинают оседать через 5–10 мин после окончания ультразвукового воздействия. И хотя стабильность суспензий важна в контексте ИСП–АЭС анализа, ее изучение выходило за пределы данной работы.

4.3.1. ИСП–АЭС: оценка возможностей прямого ввода наноалмазов и качественный анализ

На первой стадии оценили общие возможности прямого ввода коллоидных растворов и суспензий в ИСП–АЭС спектрометр. Это осуществлено путем оценки воспроизводимости интенсивностей сигналов для одних и тех же элементов. Это важный момент для оценки общего качества измерений, т.к. коллоидные растворы коагулируют при добавлении внутреннего стандарта, а суспензии оседают с течением времени. Для этого раствор RUDDM (3) (как наиболее характерный образец наноалмазов, образующих тонкодисперсные и устойчивые коллоидные растворы) и суспензию УДА-С-ГО (10 мг/мл) вводили в спектрометр 7 раз при одновременном вводе водного раствора La (50 мг/л). На основании полученных данных рассчитали СКО сигналов (см. рис. 31 для RUDDM).

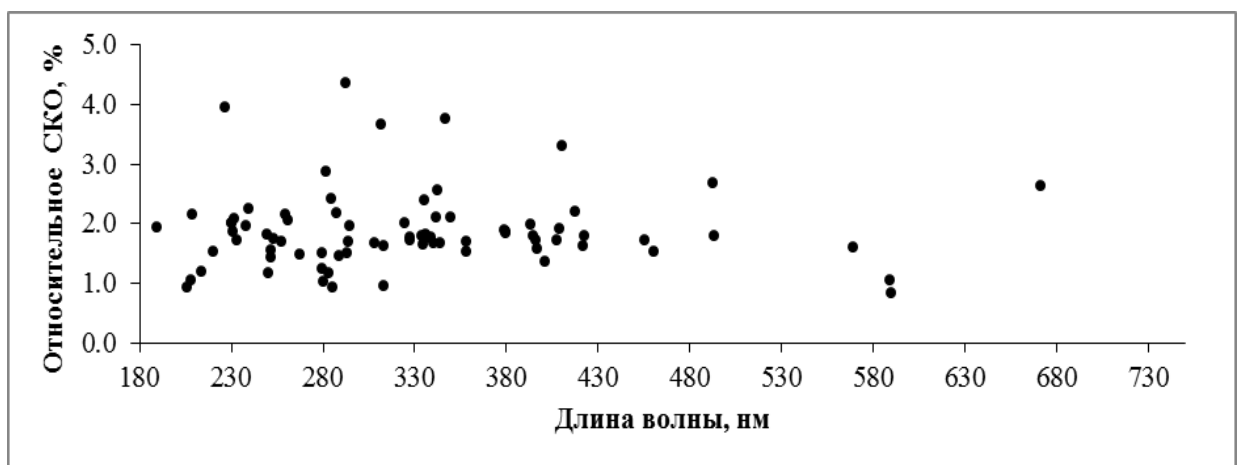


Рис. 13. Относительное среднеквадратичное отклонение (СКО) для ИСП–АЭС сигнала от раствора RUDDM 3 (10 мг/мл) при разных длинах волн.

Из графика видно, относительное среднеквадратичное отклонение интенсивностей сигналов находилось на уровне 1–2% и не превышало 5%. Систематического изменения интенсивностей со временем не наблюдалось, т.к. исходный раствор весьма стабилен. Для сигналов суспензии УДА-С-ГО составлял 3–5%, но не превышал 7%, однако наблюдалось небольшое, но значимое уменьшение сигнала во времени на 3 параллельном измерении и далее, что связано с оседанием суспензии. Поэтому в дальнейшем непосредственно перед регистрацией седиментационно-нестабильные суспензии гомогенизировали встряхиванием. Таким образом, прямой ввод наноалмазов обоих типов (суспензии и коллоидные растворы) приводит к достаточно воспроизводимым результатам.

Используя вышеописанный способ прямого ввода, мы провели обзорный анализ всех образцов наноалмазов с целью определить набор элементов, присутствующих в количестве выше предела определения метода, а также оценить уровни концентрации для проведения уточненного количественного анализа на адекватном наборе градуировочных образцов. Обзорный анализ проводили только для коллоидных растворов и суспензий с концентрацией наноалмазов 10 мг/л, чтобы минимизировать риск ошибки в результате загрязнения посторонними элементами в процессе пробоподготовки.

Также выяснили, что ряд линий не подходит для количественного анализа, т.к. интерферирует с линиями других элементов. Например, для Mo только линия 281.615 оказалась пригодной для количественного анализа, для Pb — 220.353. В образцах с высоким содержанием Ag наблюдается завышение концентрации W на линии 224.876. Все эти особенности, а также корректные границы для градуировочных функций (с учетом интенсивности линий) приняты во внимание при планировании полного эксперимента по количественному анализу всего набора наноалмазов (см. ниже).

В результате обнаружили более 20 элементов и значительный разброс в значениях их концентраций для разных образцов. Кроме того, некоторые образцы содержат достаточно нехарактерные для наноалмазов элементы: Ag, Ce, Y, Hf, Zr (более подробно см. соответствующий раздел). Отметим, что и полуколичественный и количественный анализ на любой элемент проводили по нескольким линиям, для количественного анализа использовали те линии, которые были свободны от спектральных интерференций. Средствами программного обеспечения контролировали положение каждого пика и учитывали базовую линию. Особенно тщательно исследовали линии указанных нехарактерных элементов. Все они обнаружены на нескольких линиях высокой интенсивности и лишь на отдельных марках наноалмазов. В совокупности это позволяет с уверенностью говорить об отсутствии ошибок в качественном анализе из-за

спектрального наложения. Все указанные элементы обнаружили непосредственно в дисперсиях, затем подтвердили анализом разложенных образцов и экстрактов.

4.3.2. ИСП–АЭС: сравнение способов пробоподготовки

Из данных, приведенных в предыдущем разделе, следует, что прямой ввод суспензий и коллоидных растворов наноалмазов в ИСП–АЭС спектрометр приводит к воспроизводимым результатам. Для того, чтобы оценить достоверность результатов этого способа ввода, мы сравнили их с двумя другими распространенными способами ввода твердых сорбентов — озолением и кислотной экстракцией.

Озольение. В качестве первого способа пробоподготовки мы использовали озольение, поскольку он обеспечивает максимально полный перевод неорганических примесей в раствор. Изучая сжигание наноалмазов как этап пробоподготовки, мы обнаружили, что разные марки наноалмазов требуют различной температуры для озольения. В частности, для сжигания RUDDM и SDND необходима минимальная температура, т.к. при температуре $>600^{\circ}\text{C}$ их зола сплавляется на дне тигля (рис. 14, крайний левый тигель) и ее становится почти невозможно количественно отделить и перенести в сосуд для разложения. Тигель после этого необходимо отмывать длительным кипячением в соляной кислоте с последующим аккуратным травлением царской водкой. Сжигание при температурах $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию рыхлой, легко и количественно удаляемой золы (однако здесь тоже важно не передержать тигель в печи во избежание сплавления золы). С другой стороны, RDDM начинают гореть с заметной скоростью только при температурах более 850°C . Большинство образцов полностью сгорало при температуре 650°C в течение 2–3 ч. Тем не менее, отметим, что температура и время озольения должны подбираться экспериментально для конкретной марки наноалмазов.



Рис. 14. Вид наноалмазов, выдержанных до полного сгорания при температуре 700°C : сплавленная зола (крайний левый тигель) и нормальная рыхлая легко переносимая зола. Слева направо: RUDDM 3, RUDDM несортированный, УДА-С, УДА-С-ГО, УДАГ-С.

Следующая важная стадия состояла в разложении золы. Для этой цели золу обрабатывали смесью HCl и HNO_3 в автоклавах. По данным ИК-датчика микроволновой печи температура внутри автоклавов составляла $180\text{--}220^{\circ}\text{C}$ в зависимости от марки наноалмазов. После окончания процесса и разбавления полученных кислотных растворов

водой образовывались прозрачные, слегка опалесцирующие растворы. В нескольких случаях после разбавления через 1–2 ч выпадало небольшое количество белого аморфного осадка, который легко ресуспендировался встряхиванием пробирки с раствором. В других случаях (УДА-СП, УДА-ГО-СП, УДА-ГО-СП-М1, УДА-ГО-СП-М2) зола разлагалась неполно, этот эффект воспроизводился, но неразложившиеся частицы были достаточно малы, чтобы пройти сквозь распылитель спектрометра, к тому же их количество было незначительным по отношению к исходному количеству золы. Тем не менее, мы пробовали добиться полного разложения золы, используя смесь HCl , HNO_3 , и HF . К сожалению, даже в этих условиях частицы оставались в растворе. Однако мы сравнили в дальнейшем образцы, полученные разложением в смесях и $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF}$ и HCl-HNO_3 .

Кислотные экстракты. Второй, более простой способ пробоподготовки состоял в приготовлении кислотного экстракта в умеренно жестких условиях. Это позволяет оценить возможности достаточно простой и неразрушающей пробоподготовки для анализа наноалмазов на микроэлементы. При выборе этого способа пробоподготовки мы исходили из предположения, что основные содержания микропримесей представляют находятся на поверхности [183, 195, 211, 212], а в свою очередь, примеси на поверхности образованы в основном соединениями, для перевода которых в раствор будет достаточно азотной кислоты при температуре около 200°C . Для кислотной экстракции примесей использовали азотную кислоту, т.к. она является наиболее часто используемым реагентом для микроволнового разложения. Температура процесса составляла, по данным ИК-датчика, $180\text{--}220^\circ\text{C}$ в зависимости от марки наноалмазов. Далее мы будем использовать термин «экстракт», т.к. подавляющая часть исходного наноалмазного материала при таком варианте пробоподготовки осталась неизменной. Суспензия наноалмазов легко и полностью оседала в течение 2–3 ч после выбранного способа пробоподготовки, после чего надосадочный раствор анализировали при помощи ИСП-АЭС.

Из представленных ниже данных видно, что обработка исходных наноалмазов кислотами даже в достаточно жестких условиях не удаляет примеси полностью. Тем не менее, некоторые металлы перешли в раствор. Безусловно, подбор условий для максимально полного удаления примесей без разрушения наноалмазов представляет собой отдельную весьма сложную задачу, выходящую за рамки данного исследования, однако для целей работы важна принципиальная возможность использования данного подхода для ИСП-АЭС анализа, что ранее не было осуществлено.

Особо подчеркнем, что использование микроволнового нагрева как для разложения золы, так и для кислотной экстракции является необходимостью, т.к. проведенные нами предварительные эксперименты показали, что для примерно половины образцов

наноалмазов разложение золы при простом термическом нагреве происходит далеко не полностью (по крайней мере, за 1–3 ч нагрева).

Все приготовленные растворы, кислотные экстракты и разложенная зола проанализировали в идентичных условиях. На рис. 15 представлены результаты сравнения содержаний элементов, рассчитанных по данным, полученным для всех трех видов пробоподготовки (в целях экономии места приведены характерные графики для 4 образцов). Из них видно, что в целом, все три способа хорошо коррелируют между собой, хотя отдельные элементы иногда выбиваются из общей зависимости. Например, Zr растворялся лишь частично, а Ti, W, Cr, Sn практически не переходили в раствор при обработке азотной кислотой (этот результат устойчиво наблюдался во всех образцах с содержанием этих элементов более 50 мкг/г), на за 1 час, ни за 3. Это, скорее всего, связано с неоптимальными условиями для растворения этих элементов. С другой стороны, 3 ч., 200°C, HNO₃ — это достаточно жесткие условия, и, вероятно, указанные элементы находятся либо не только на поверхности, но и в ядре кристаллитов, либо на поверхности, но в виде труднорастворимых соединений (оксидов или карбидов). Некоторые исследователи утверждают, что полностью удалить примеси из НА невозможно, т.к. часть их находится в самом кристалле [183]. Нельзя утверждать, что наши данные подтверждают эту гипотезу, но считаем, что этот вопрос заслуживает отдельного, более детального изучения, что выходило за рамки работы.

Кроме того, как установили в дальнейшем, при аномально высоком содержании какого-либо элемента наблюдается эффект памяти тефлоновых сосудов, что приводит к завышению содержания этого элемента в следующей пробе, поэтому требовалось в таком случае проводить очистку сосудов азотной кислотой в течение 20 мин. при неизменных остальных установках печи. Для восьми образцов провели кислотную экстракцию в течение 1 и 3 ч. Сопоставление этих данных показало, что в целом, эффективность экстракции за 3 ч существенно выше, чем за 1 ч, но, тем не менее, 100% извлечения элементов не достигается.

Таким образом, убедились в том, что результаты прямого ввода суспензий адекватны и достоверны в пределах погрешности измерений и пробоподготовки. Так как в этом случае пробоподготовка минимальна и, следовательно, риск загрязнения посторонними элементами также сведен к минимуму, для окончательного расчёта содержания примесей в наноалмазах мы выбрали именно данные прямого ввода.

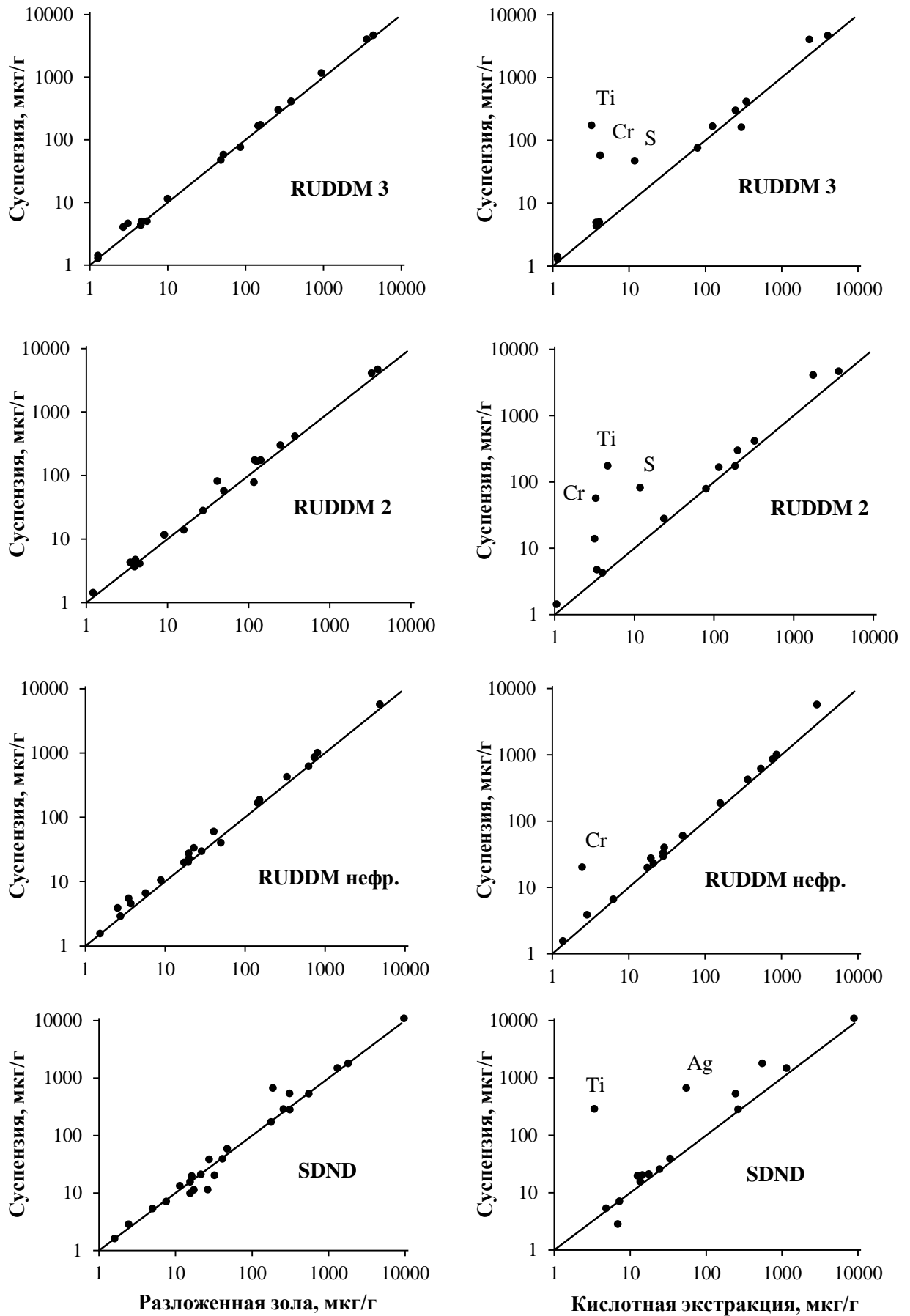


Рис. 15. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП–АЭС анализа суспензий и разложенной золы и суспензий (слева) и кислотных экстрактов (справа). Линии соответствуют $r = 1$.

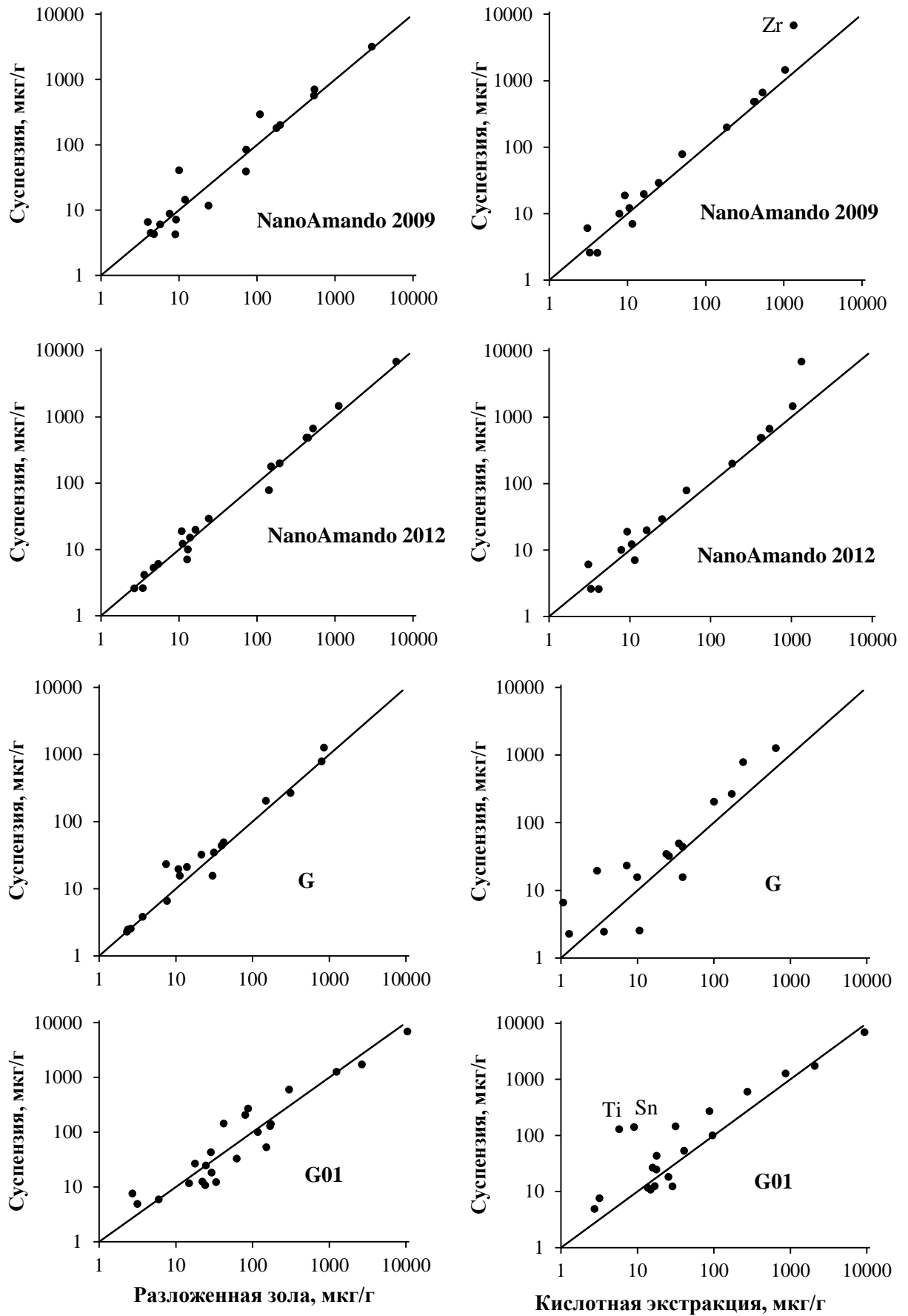


Рис. 16. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП–АЭС анализа суспензий и разложенной золы и суспензий (слева) и кислотных экстрактов (справа). Линии соответствуют $r = 1$.

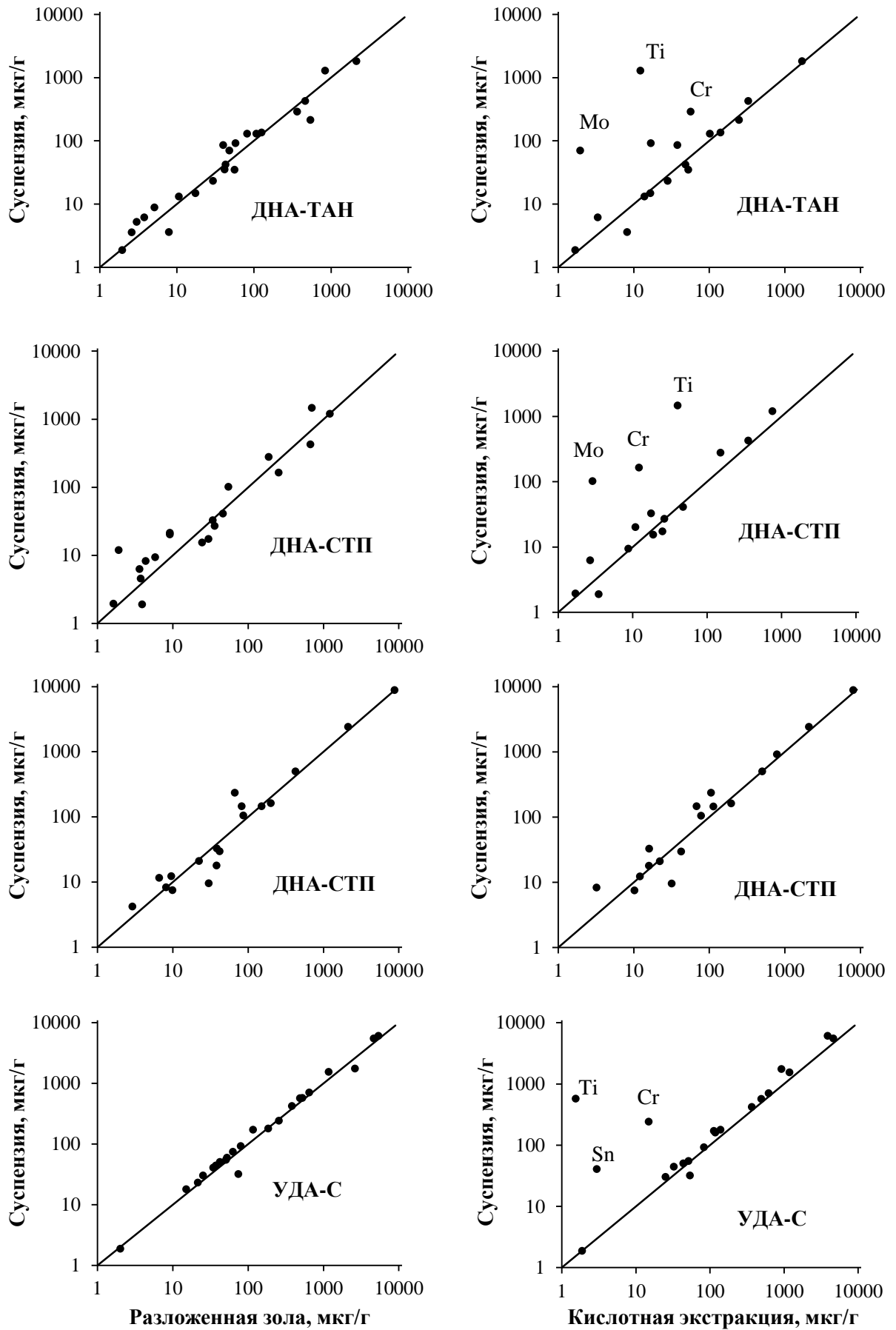


Рис. 17. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП-АЭС анализа суспензий и разложенной золы и суспензий (слева) и кислотных экстрактов (справа). Линии соответствуют $r = 1$.

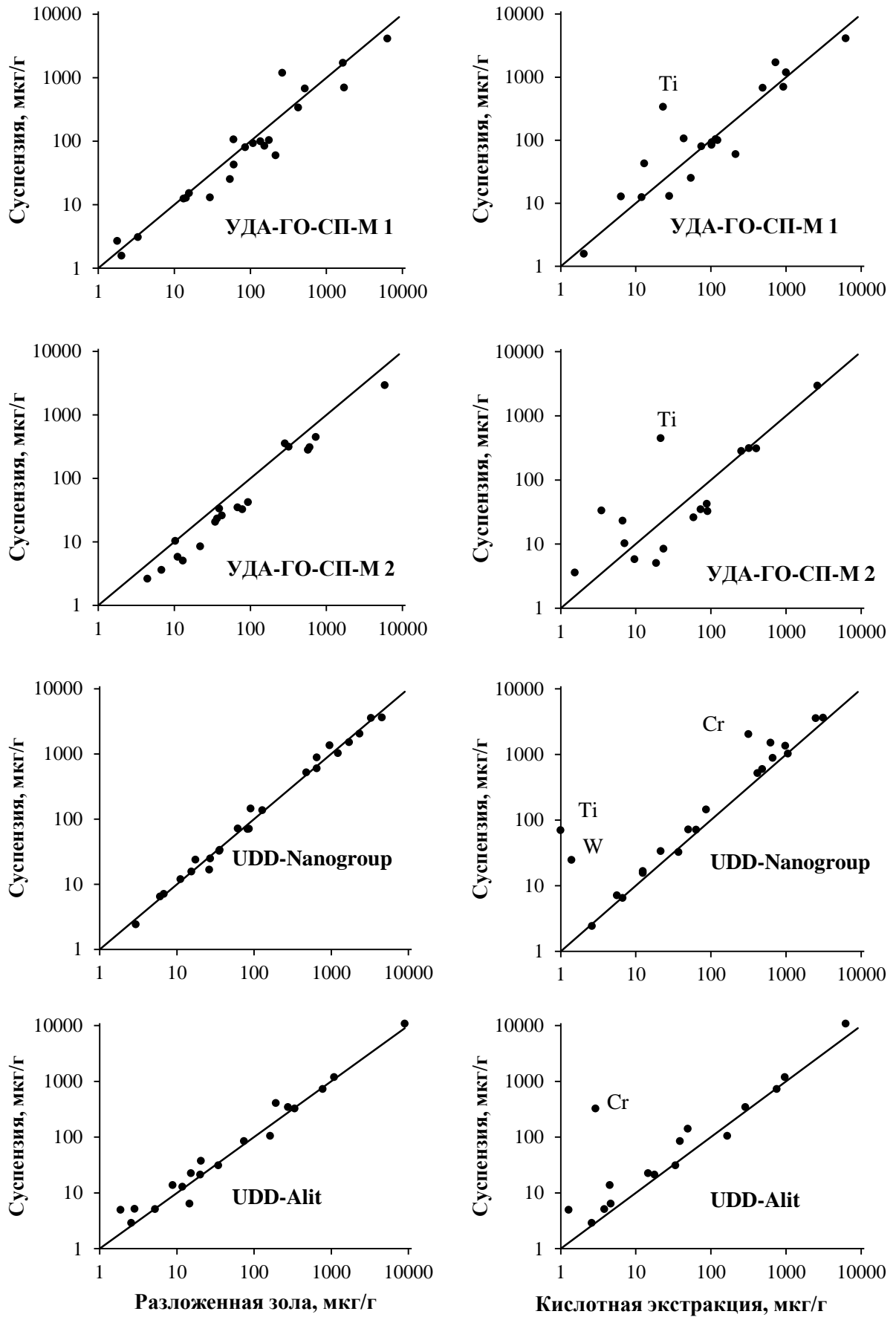


Рис. 18. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП-АЭС анализа суспензий и разложенной золы и суспензий (слева) и кислотных экстрактов (справа). Линии соответствуют $r = 1$.

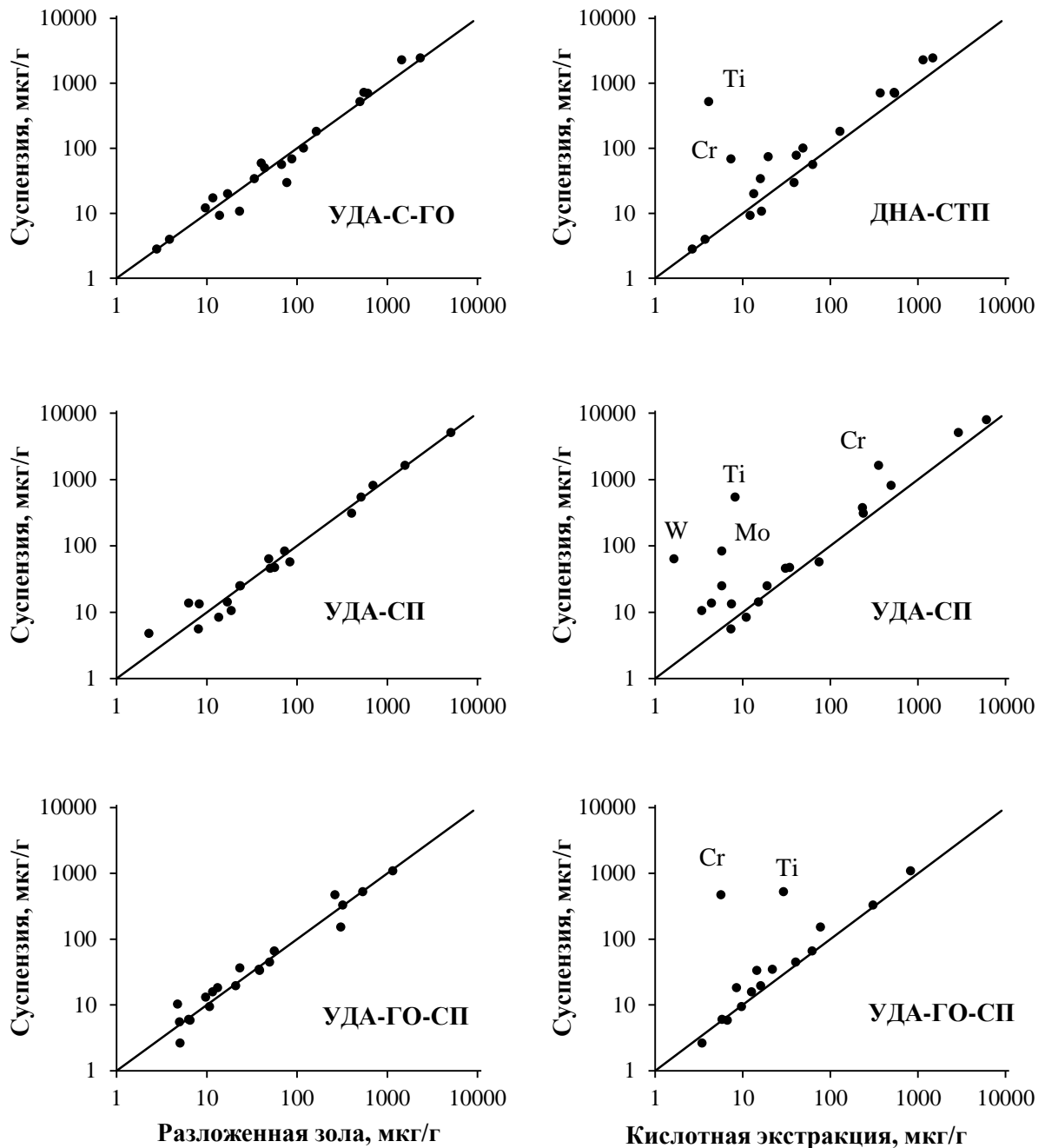


Рис. 19. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП–АЭС анализа суспензий и разложенной золы и суспензий (*слева*) и кислотных экстрактов (*справа*). Линии соответствуют $r = 1$.

4.3.3. ИСП–АЭС: количественный анализ

Результаты анализа в численном выражении в пересчете на воздушно-сухое вещество представлены в таблице 21. Учитывая погрешности взвешивания, растворения и градуировок, мы оцениваем общую погрешность представленных данных в 15%. На рис. 20 представлены средние значения содержания элементов (среди проанализированных образцов). Отдельные сильно выпадающие величины содержаний из расчета исключены чтобы не исказить общей картины (например, 3 образца с очень

высоким содержанием фосфора) Элементы, присутствующие в единичных образцах, такие как Ag, Hg, Y, Ce и Hf (подробнее см. ниже), также исключены из расчета.

Проведенный полный анализ микропримесного состава позволяет выделить несколько интересных закономерностей. Все элементы можно условно разделить по их среднему содержанию на несколько групп. Прежде всего, наиболее очевидной примесью, присутствующей во всех исследованных наноалмазах без исключения, является железо. Его концентрация составляет сотни и тысячи мкг/г и, вероятно, источником является сталь взрывной камеры, в котором проводят синтез. Во вторую группу входят элементы, среднее содержание которых составляет 100–1000 мкг/г. Это компоненты стали взрывной камеры и инициаторы взрыва (Ti, Cr, Cu), а элементы, также присутствующие в высоких концентрациях в природных водах (Na, Si, Ca, Al и S). В третью группу (< 100 мкг/г) входят все остальные элементы, источником которых могут быть как материалы технологических линий и сосудов, так и примеси используемых реагентов и воды. В целом, содержание примесных элементов варьируется в очень широких пределах, как в одном образце, так и в образцах разных производителей, что еще раз подтверждает тезис о том, что контроль чистоты наноалмазов для высокотехнологичных приложений весьма необходим. Кроме того, на примере образцов RUDDM и NanoAmando, полученных в разное время, видно, что даже у одного производителя примесный состав качественно сохраняется, но изменяется количественно.

Проведенное исследование показывает, что метод ИСП–АЭС представляет собой удобный и надежный инструмент для определения микропримесного состава, а, значит, и для комплексной оценки биотоксичности наноалмазов. Например, необходимо принимать во внимание присутствие таких элементов, как Cu, Fe, Zn, Ti и т.п. [219, 221-223, 231], так как эти элементы могут играть роль неучтенного фактора в биомедицинских исследованиях а, значит, образцы наноалмазов, используемые в подобных исследованиях, должны быть очищены и их чистота инструментально проконтролирована. Такая же ситуация с Ni, Fe и некоторыми другими элементами, которые присутствуют в наноалмазах в количествах, в которых их каталитическая активность становится уже заметной [232-235], а, значит, это надо учитывать при проведении исследований по изучению каталитической активности наноалмазов. Полученные результаты ясно демонстрируют необходимость контроля чистоты наноалмазов для высокотехнологичных и биомедицинских применений.

Как уже говорилось выше, на этапе полуколичественного анализа мы обнаружили, что отдельные образцы излучают на линиях, соответствующих нехарактерным элементам. При их количественном определении этим элементам уделили особое внимание, т.к. один

из основных недостатков ИСП–АЭС спектроскопии — наличие спектральных интерференций, которые могут исказить (чаще всего завысить) сигнал определяемого элемента при количественном анализе, либо привести к ложноположительному заключению о наличии элемента при качественном. В частности, в образцах SDND, G01 и G02 (все от одного производителя) обнаружено серебро (400–700 мкг/г) на длинах волн 328.068, 338.289 нм, не интерферирующих с длинами волн других элементов, входящих в состав данных образцов. Также в SDND найдены следовые количества церия (7 мкг/г). Для определения церия использовали линии 418.659, 446.021, 456.236 и 462.816 нм. Последняя находится на плече линии аргона 462.844 нм и из окончательного расчета исключена. Только для образцов SDND на всех линиях обнаружили небольшой сигнал, давший близкие по значению концентрации. Указанные элементы входят в состав катализатора, используемого производителем в процессе интенсивной кислотной обработки [164], либо в состав катализатора самого детонационного процесса.

Довольно большие количества циркония (327.307, 339.198, 343.823, 349.619 нм), 0.3 и 0.7 мас. % в зависимости от партии (2009 и 2012 года соответственно), обнаружили в образцах NanoAmando, при производстве которого применяется мокрое измельчение исходных НА в шаровой мельнице с циркон–иттриевыми шарами в течение нескольких часов [162]. Содержание циркония оказалось таким, что в этих же образцах удалось надежно зафиксировать излучение линий гафния (263.872, 277.336, 301.290, 339.979 нм), который всегда сопутствует цирконию. Содержание Hf составило 40 и 80 мкг/г, соответственно. В остальных образцах цирконий обнаружен в следовых количествах. Кроме того, в образцах NanoAmando обнаружено небольшое (200 и 400 мкг/г) количество иттрия (360.074, 371.029, 377.433, 437.494 нм), причем все 4 длины волны дали очень близкий по концентрациям результат, не искаженный никакими интерференциями от других элементов. Для других образцов никакой эмиссии на данных длинах волн не зарегистрировано. Источником иттрия также, скорее всего, являются перемалывающие шары.

Таблица 21 — Содержание элементов в образцах наноалмазов, найденное по данным ИСП-АЭС анализа суспензий
(все концентрации приведены в мкг/г, $n = 3$, $P = 0.95$)

Элементы	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ag	-	-	-	-	660±100	-	800±120	370±60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	4±1	300±45	300±45	425±64	530±80	265±40	10500±1600	370±60	835±130	700±100	1450±200	23±3	15±2	18±3	700±100	700±100	310±50	44±7	84±13	30±5	1020±150	85±13
B	300±45	-	1170±180	-	540±80	-	80±12	-	-	-	-	35±5	-	-	-	-	-	-	-	320±50	140±20	-
Ba	-	-	-	-	25±4	-	22±3	-	-	4±1	6±1	-	12±2	-	23±3	30±05	11±2	30±05	20±03	-	7±1	10±02
Bi	-	-	-	-	30±05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	78±12	76±11	1000±150	280±40	15±2	300±45	16±3	16±3	12±2	9±2	135±20	41±6	14±2	5470±820	720±110	57±9	65±10	680±100	24±4	3550±530	340±50
Cd	-	-	-	-	-	-	30±05	20±03	-	-	-	-	-	12±2	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	7±1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	10±02	10±02	20±03	19±03	-	-	-	-	-	4±1	20±03	20±03	-	20±03	-	-	-	-	-	20±03	-
Cr	15±2	57±9	58±9	20±3	11±2	7±1	150±22	8±1	13±2	7±1	10±2	290±40	160±24	-	240±36	70±11	1630±250	520±80	700±100	280±40	2080±300	320±50
Cu	33±5	410±62	410±62	860±130	20±3	50±8	120±20	30±5	75±11	4±1	30±05	42±6	33±5	13100±2000	420±60	180±30	50±8	30±5	100±15	40±6	70±10	6±1
Fe	133±20	4100±620	4000±600	5680±850	1780±270	780±120	2700±400	400±60	1400±200	564±85	480±70	1820±270	1200±180	5730±860	6100±900	2450±370	7940±1200	1080±160	4100±620	4250±640	3600±540	730±110
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40±6	80±12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	900±130	160±24	80±10	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	4±1	20±3	23±3	42±6	-	-	-	20±3	85±13	9±1	230±35	45±7	34±5	14±2	18±3	110±17	9±2	145±22	14±2
Mg	-	80±12	-	30±4	40±6	-	30±4	-	5±1	-	-	15±2	-	9±1	560±80	56±8	8±1	9±2	100±15	-	517±80	31±5
Mn	-	5±1	5±1	23±3	21±3	43±6	18±3	20±03	15±3	6±1	12±2	4±1	20±03	30±5	54±8	9±2	6±1	6±1	13±2	10±02	70±10	5±1
Mo	4±1	12±2	11±2	11±2	13±2	4±1	24±4	5±1	10±2	7±1	5±1	70±10	100±15	-	60±9	50±8	83±12	36±5	43±6	20±3	32±5	37±6
Na	80±12	4660±700	4700±700	60±9	10800±1600	30±05	25±4	7±1	14±2	41±6	7±1	130±20	27±4	20±03	180±30	30±5	14±2	19±3	100±15	5±1	880±132	1200±180
Ni	86±13	170±26	170±26	190±30	15±2	20±03	34±5	-	6±1	9±1	20±3	35±5	17±3	7±1	32±5	11±2	46±7	34±5	60±9	8±1	600±90	21±3
P	-	-	-	27±4	11±2	21±3	100±15	-	-	-	-	90±14	27±4	160±24	170±30	74±11	5100±770	-	80±12	2660±400	33±5	10700±1600
Pb	52±8	55±8	55±8	33±5	5±1	20±3	30±4	26±4	4±1	-	-	6±1	6±1	145±20	90±14	100±15	13±2	16±2	12±2	5±1	6±1	5±1
S	24±4	80±12	47±7	40±6	38±6	200±30	15±2	-	-	180±30	200±30	430±65	280±40	100±15	1530±230	700±100	380±60	330±50	1200±180	285±40	1350±200	140±20
Sb	-	-	-	-	10±2	30±05	6±1	-	-	-	-	5±1	30±05	-	74±11	60±9	5±1	4±1	30±05	-	-	30±05
Si	180±27	170±26	160±24	620±90	1470±220	1250±190	1260±190	200±30	340±50	300±45	660±100	210±30	425±65	500±75	1740±260	2280±340	810±120	150±20	1720±260	260±40	1500±230	100±15
Sn	-	4±1	4±1	5±1	170±25	32±5	175±26	-	45±7	-	5±1	9±2	8±1	4±1	40±6	17±3	25±4	13±2	15±2	20±3	24±4	30±05
Sr	-	-	10±02	7±1	5±1	-	30±05	-	-	-	-	-	-	-	50±8	4±1	-	-	-	-	15±2	30±05
Ti	51±8	174±26	173±26	165±25	285±40	34±5	170±25	86±13	230±35	14±2	15±2	1300±200	1460±220	12±3	570±90	520±80	540±80	470±70	340±50	400±60	70±10	410±60
V	-	-	-	-	-	-	7±1	-	10±2	-	-	-	-	-	7±1	6±1	7±1	-	30±05	-	75±10	5±1
W	11±2	4±1	4±1	30±05	60±9	15±2	63±10	31±5	30±5	85±13	200±30	130±20	21±3	21±4	18±3	12±2	63±9	10±2	13±2	30±05	25±4	5±1
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200±30	480±70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	4±1	80±12	4±1	20±3	30±05	20±03	90±13	20±03	5±1	4±1	30±05	13±2	20±3	2400±360	30±5	20±3	25±4	6±1	25±4	32±5	17±3	22±3
Zr	23±4	4±1	5±1	5±1	17±3	-	25±4	4±1	20±03	3200±480	6800±1000	4±1	5±1	-	30±05	20±03	30±05	5±1	30±05	20±03	12±2	13±2
Σ	933±140	10300±1500	11400±1700	9200±1400	16800±2500	2760±410	16800±2500	1560±230	3000±450	5350±800	10500±1600	4870±730	3860±580	23400±3500	18300±2700	8200±1200	17100±2600	2860±430	9500±1400	8680±1300	15800±2400	14200±2100

*1 – RDDM; 2 – RUDDM (2); 3 – RUDDM (3); 4 – RUDDM нефракционированные; 5 – SDND; 6 – G; 7 – G01; 8 – G02; 9 – G01P; 10 – NanoAmando 2009; 11 – NanoAmando 2012; 12 – DNA-TAN; 13 – DNA-STP; 14 – UDAG-S; 15 – UDA-S; 16 – UDA-S-GO; 17 – UDA-SP; 18 – UDA-GO-SP; 19 – UDA-GO-SP-M1; 20 – UDA-GO-SP-M2; 21 – UDD-Nanogroup; 22 – UDD-Alit. Содержания элементов, не представленных в таблице: Cs и Rb < 100 мкг/г; As, Ge, Se и Tl < 10 мкг/г; Au, As, Be, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Ir, Li, Lu, Nb, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Ta, Th, Tm, U и Yb < 1 мкг/г. «-» в таблице означает < 1 мкг/г.

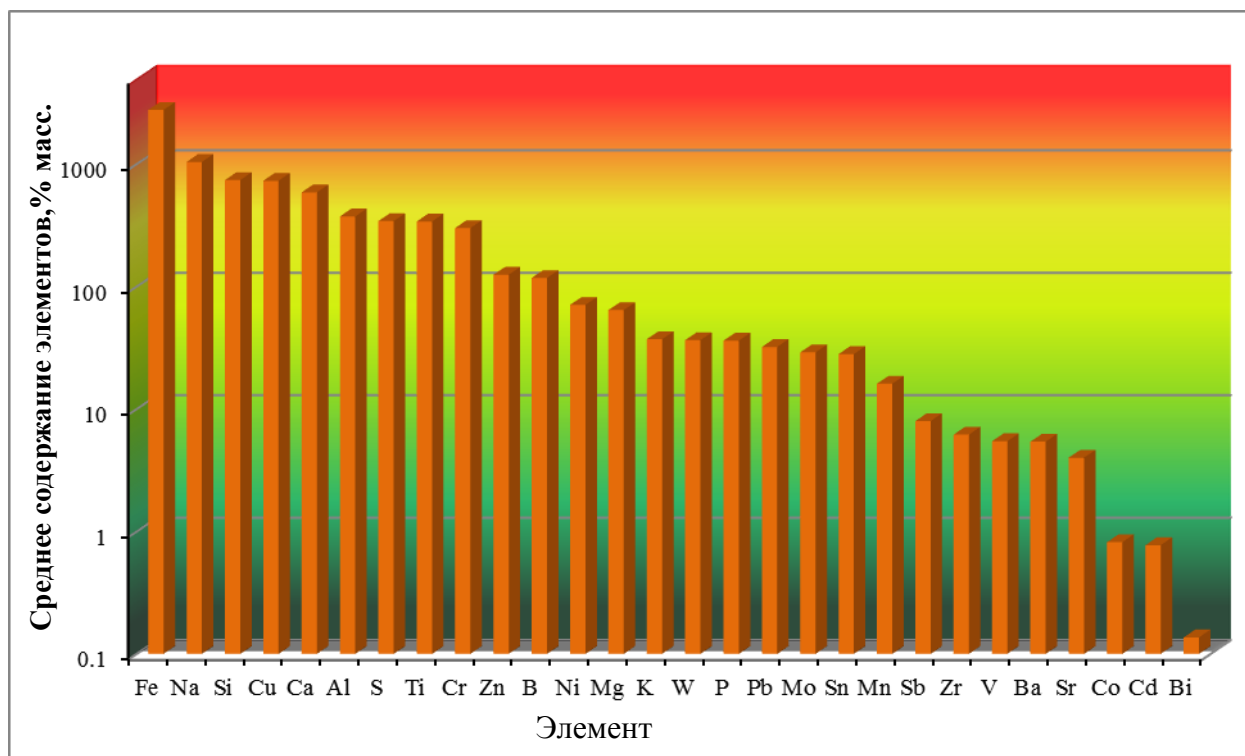


Рис. 20. Среднее содержание элементов в исследованных образцах нанодIAMAZOV.

4.4. Анализ нанодIAMAZOV с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия, как и ИСП-АЭС, является широко используемым методом многоэлементного анализа. В отличие от ИСП-АЭС, РФС позволяет достаточно легко работать с твердыми образцами и, таким образом, анализ нанодIAMAZOV возможен без их перевода в раствор тем или иным способом. Также можно анализировать и грубые суспензии полуфабрикатов, например, в процессе очистки. Однако это не означает, что РФС совсем не требует пробоподготовки, напротив, в этом методе гораздо сильнее проявляются различные матричные эффекты (тип матрицы, ее основные элементы, дисперсность, гомогенность и т.п.), чем в ИСП-АЭС (в котором многие матричные эффекты нивелируются переводом пробы в раствор). РФС в целом менее чувствителен, чем ИСП-АЭС (хотя необходимо учитывать разбавление пробы при переводе в раствор для ИСП). Тем не менее, пределы обнаружения современного рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией и мощной рентгеновской трубкой (1–4 кВт) находятся на уровне 1 мкг/г, что хуже, но сопоставимо по порядку величины с ИСП-АЭС. Но поскольку, как показано выше, большинство примесей в нанодIAMAZOV находятся в значительно больших количествах, перспективно применить РФС для анализа их микропримесного состава. Мы ставили перед собой задачу оценить принципиальные возможности РФС для анализа нанодIAMAZOV, а также

сопоставить полученные на ИСП–АЭС данные с данными принципиально иного метода для подтверждения правильности первых.

4.4.1. РФС: качественный анализ

Несмотря на убедительные данные ИСП–АЭС по наличию необычных элементов в пробах некоторых наноалмазов мы дополнительно качественно проверили их наличие с помощью волнодисперсионной РФС. Для этого зарегистрировали рентгенофлуоресцентные спектры наноалмазов как описано в методике 17. Полученные спектры представлены на рис. 21 – 23. Спектры ртути представлены на рис. 32.

Зафиксировать сигнал от церия, к сожалению, не удалось, т.к. его содержание в образце SDND в пересчете на сухое вещество и так близко к пределу обнаружения метода рентгеновской флуоресценции, а образец исходно поставлялся в виде жидкости с содержанием сухого вещества 5%. Объем имевшейся жидкости был недостаточен для получения нужного количества для РФС анализа.

Единственный элемент, присутствие которого в наноалмазах можно ожидать, но который не определяется методом ИСП–АЭС ввиду низкой интенсивности его линий в доступном измерению диапазоне — это хлор. Его присутствие в значительных количествах вполне вероятно из-за того, что в процессе технологической обработки наноалмазы проходят через стадию обработки кислотами (в том числе и для удаления тех же металлических примесей), причем соляная кислота там присутствует обязательно для удаления примесей железа. Несмотря на отмывку, часть ее или остаточных хлоридов вполне может сорбироваться на поверхности наноалмазов.

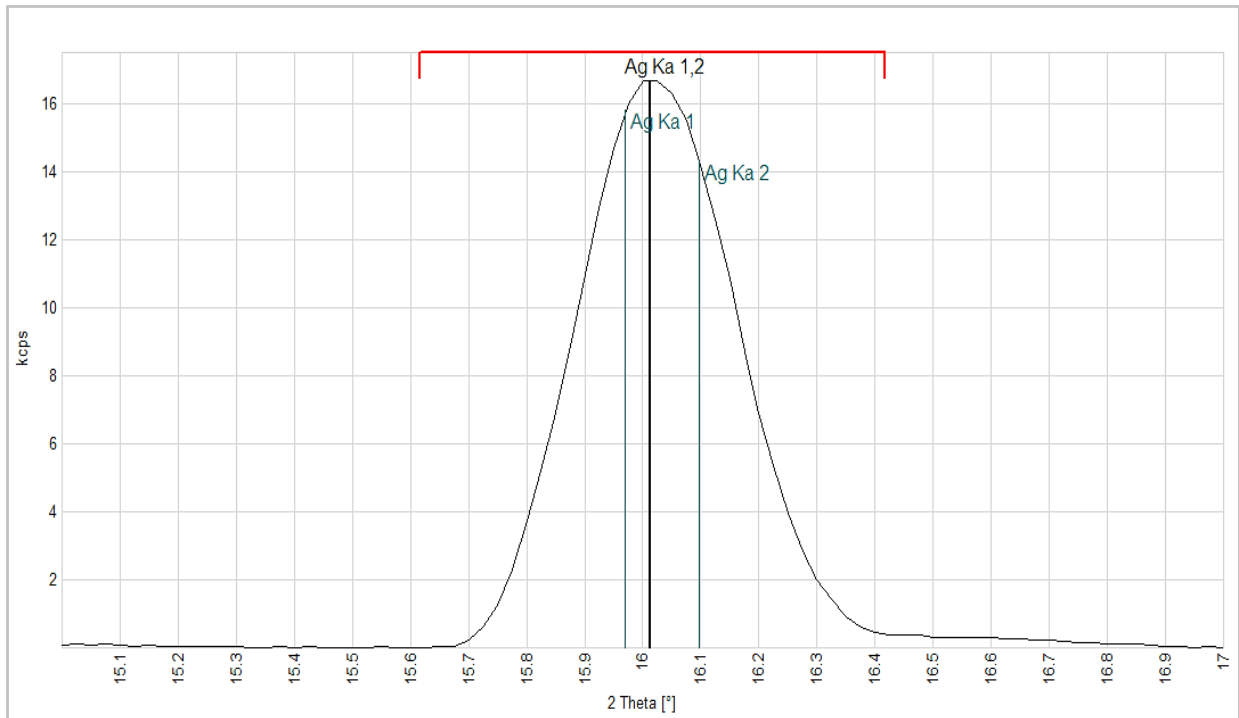


Рис. 21. Линия $\text{Ag } K_{\alpha}$ для образца G01P. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

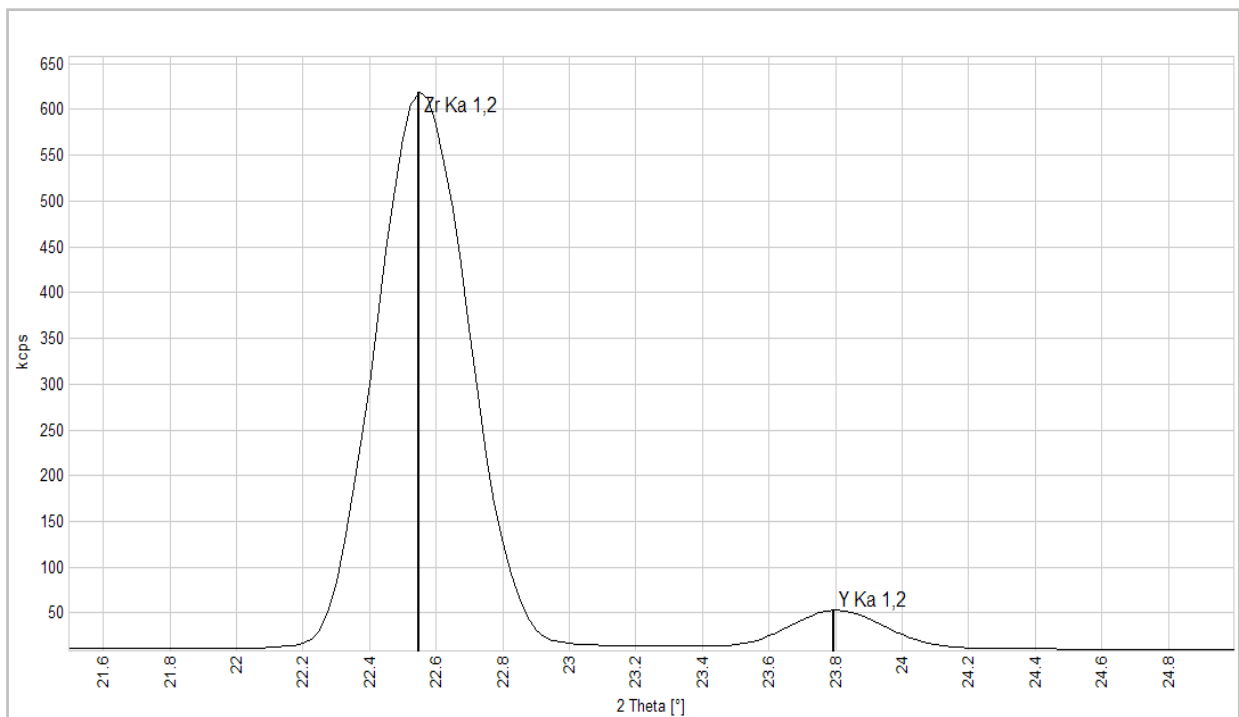


Рис. 22. Линии $\text{Zr } K_{\alpha}$ и $\text{Y } K_{\alpha}$ для образца NanoAmando 2012. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

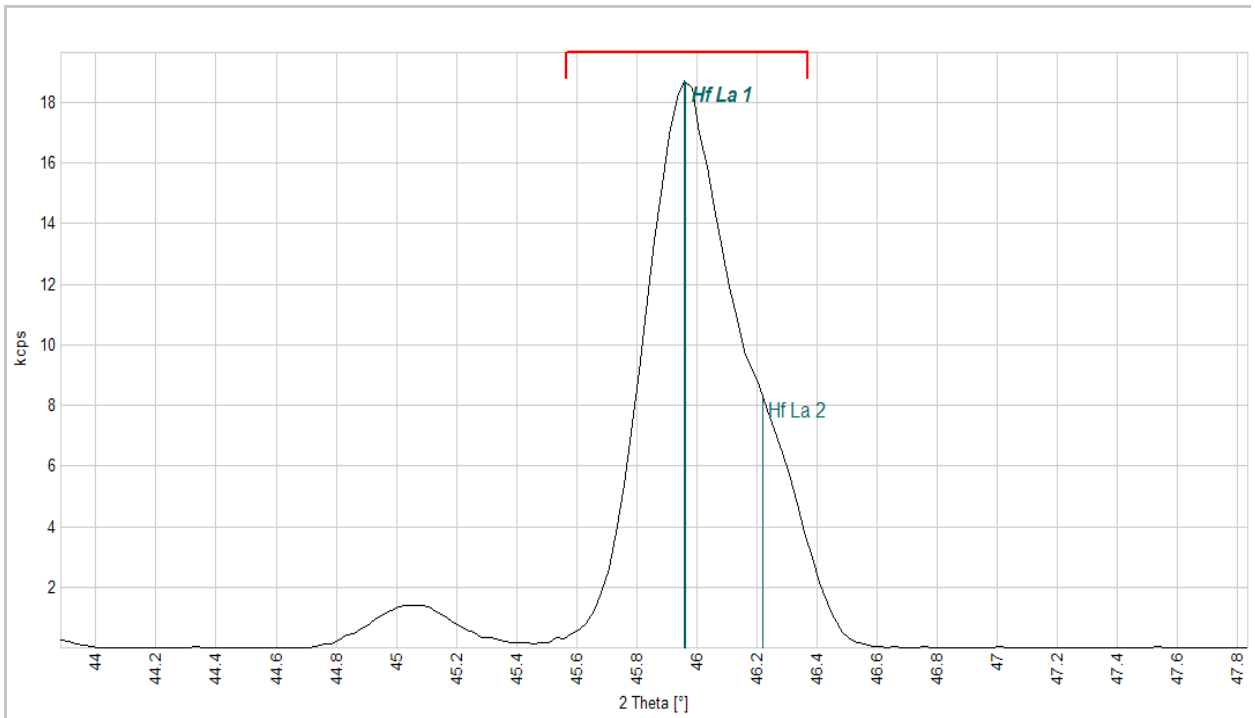


Рис. 23. Линия Hf L α для образца NanoAmando 2012. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

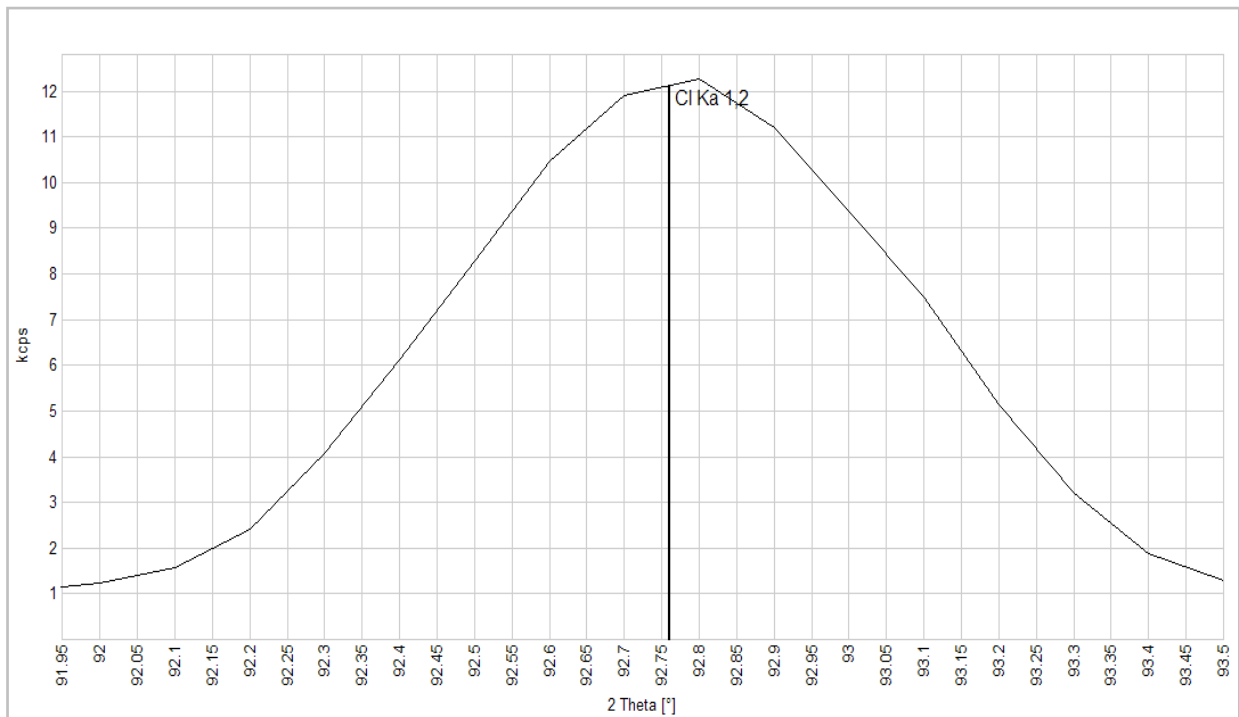


Рис. 24. Линия Cl K α для образца RUDDM несортированного. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

4.4.2. РФС: количественный анализ

Количественный анализ наноалмазов с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии имеет специфические особенности и трудности. Во-первых, матрица объекта на >80% состоит из углерода, поэтому является сверхлегкой. Это приводит к тому, что толщина насыщенного слоя для $K\alpha$ линий большинства элементов составляет доли миллиметра, миллиметры и даже десятки сантиметров. Таким образом, возникает необходимость проводить измерения в условиях ненасыщенного слоя, а значит, как минимум, необходимо контролировать его толщину.

Во-вторых, поскольку РФС является относительным методом, для количественного анализа необходим набор градуировочных образцов. В настоящее время не существует ни коммерчески доступных образцов, ни методик изготовления таковых. Поэтому изготовили ряд градуировочных смесей единственным доступным способом — добавкой раствора соли с известным содержанием к матрице с последующей сушкой и гомогенизацией. В качестве матрицы для целей данного исследования выбрали спектрально чистый графит, к точным навескам которого добавляли известные количества стандартного многоэлементного раствора, таким образом, градуировочные образцы аттестованы по приготовлению. В принципе, возможно использовать и образцы, аттестованные другим методом, например, АЭС, но в данном исследовании как раз следовало проверить, насколько будут совпадать результаты, полученные с помощью РФС и ИСП-АЭС, поэтому целенаправленно отказались от такого способа аттестации.

Третья особенность заключается в том, что количество образца НА, которое возможно потратить на анализ, невелико (порядка сотен миллиграмм). Конечно, в условиях предприятия, в принципе, возможно отбирать и пробы в несколько грамм, но мы исходили из условий, когда количество исследуемого материала ограничено указанной выше величиной. Кроме того, в случае РФС проба не расходуется, но если при порошковом измерении она действительно не изменяется, то при прессовании таблеток требуется отделить ее от подложки и заново размолоть.

Мы выбрали в качестве первых элементов для количественного РФС наноалмазов хлор и кремний по нескольким причинам. Во-первых, оба этих элемента имеют небольшую глубину выхода рентгеновского излучения, в графитовой матрице толщина слоя, излучающего 90% флуоресценции, для линий $Si\ K\alpha$ и $Cl\ K\alpha$ составляет 50 и 170 мкм соответственно. Это позволяет провести определение в порошке, используя небольшое количество наноалмазов, и при этом работать в режиме насыщенного слоя. Во-вторых, источником загрязнения наноалмазов кремнием вероятно являются, как уже было показано ранее, стеклянные сосуды, в которых проводят кислотную очистку. В ИК-спектрах образцов наноалмазов, полученных нами

после длительного кипячения в кислотах, отмечено появление полос поглощения оксида кремния, поэтому представляется важным количественно оценить степень загрязнения кремнием таких образцов. К сожалению, эти образцы практически не образуют суспензий (что затрудняет их анализ методом ИСП-АЭС), к тому же они получены в небольших количествах, поэтому для их анализа разумно использовать неdestructивный метод РФС порошков и продемонстрировать это его преимущество перед ИСП-АЭС. В-третьих, определение хлора при помощи ИСП-АЭС наиболее распространенного типа (со спектральным диапазоном от 160–170 нм) возможно только при больших его концентрациях (доли процентов и более в жидкой пробе), т.к. основные эмиссионные линии хлора расположены в области 130–140 нм и доступны только для приборов со специальной конфигурацией. Напротив, рентгенофлуоресцентное определение хлора можно провести практически на любом приборе. Полученные с помощью предварительно изготовленных синтетических стандартов градуировочные функции для Cl и Si представлены на рис. 25 и 26 соответственно. Функции имеют квадратичный вид, коэффициенты корреляции составляют > 0.999 . Результаты анализа в сравнении с данными ИСП-АЭС представлены в таблице 23. Видно, что согласие между двумя методами удовлетворительное.

В таблице 22 приведены данные РФС определения хлора для образцов со значительным его содержанием (к сожалению, в случае малых содержаний погрешность велика в связи с тем, что использованный нами для построения градуировочных смесей графит не был достаточно чистым по хлору).

Таблица 22 — Содержание хлора в образцах наноалмазов, найденное по данным РФС ($n = 3, P = 0.95$)

Марка наноалмазов	Содержание хлора, % масс.
G	1.4 ± 0.2
G02	2.6 ± 0.5
NanoAmando 2012	0.91 ± 0.18
УДА-С-ГО	0.20 ± 0.04
UDD-Nanogroup	0.89 ± 0.18
UDD-Alit	0.5 ± 0.1

Таблица 23 — Сравнение количеств кремния, найденных методом ИСП–АЭС и РФС
($n = 3, P = 0.95$)

Марка наноалмазов	Содержание кремния	
	ИСП-АЭС, мкг/г	РФС, мкг/г
RDDM	179 ± 27	176 ± 35
RUDDM 2	173 ± 26	155 ± 31
RUDDM 3	161 ± 27	153 ± 30
RUDDM нефракц.	620 ± 90	580 ± 120
SDND	1500 ± 220	1350 ± 270
G	1250 ± 190	1080 ± 220
G01	1260 ± 190	1150 ± 230
G02	200 ± 30	215 ± 43
NanoAmando 2012	665 ± 100	440 ± 90
ДНА-ТАН	213 ± 32	266 ± 53
ДНА-СТП	424 ± 64	376 ± 75
УДАГ-С	500 ± 75	430 ± 86
УДА-С	1740 ± 260	1850 ± 370
УДА-С-ГО	2280 ± 340	2200 ± 440
УДА-СП	810 ± 120	520 ± 100
УДА-ГО-СП	150 ± 23	200 ± 40
УДА-ГО-СП-М1	1720 ± 260	2035 ± 400
УДА-ГО-СП-М2_10	254 ± 40	287 ± 57
UDD-Nanogroup	1500 ± 220	1380 ± 276
UDD-Alit	105 ± 16	96 ± 20

Далее мы получили аналогичные градуировочные зависимости для других элементов, с помощью них рассчитали содержания элементов в образцах и сопоставили полученные данные с результатами ИСП-АЭС. На рис. 27 приведены корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП–АЭС анализа и интенсивностью линий рентгеновской флуоресценции для некоторых элементов, а на рис. 28 — корреляции между результатами ИСП-АЭС и РФС анализов. Видно, что разброс значений невелик, а коэффициенты корреляции близки к 1, причем лучше коррелируют данные для щелочных и щёлочно-земельных элементов. Это связано, возможно, с тем, что в случае этих элементов соблюдаются условия анализа в насыщенном слое, а для более тяжелых элементов анализ уже идет в условиях ненасыщенного слоя. Тем не менее, в случае достаточно больших концентраций (десятки мкг/г и более) оба метода дают согласующиеся результаты и для тяжелых металлов.

Тем не менее, для окончательного установления метрологических характеристик и условий РФС анализа наноалмазов следует продолжить работу по созданию и испытанию синтетических стандартов, либо использовать реальные образцы наноалмазов, тщательно аттестованные с помощью ИСП-АЭС. В любом случае, на наш взгляд, использование РФС для

анализа наноалмазов представляется возможным, что подтверждают проведенные исследования.

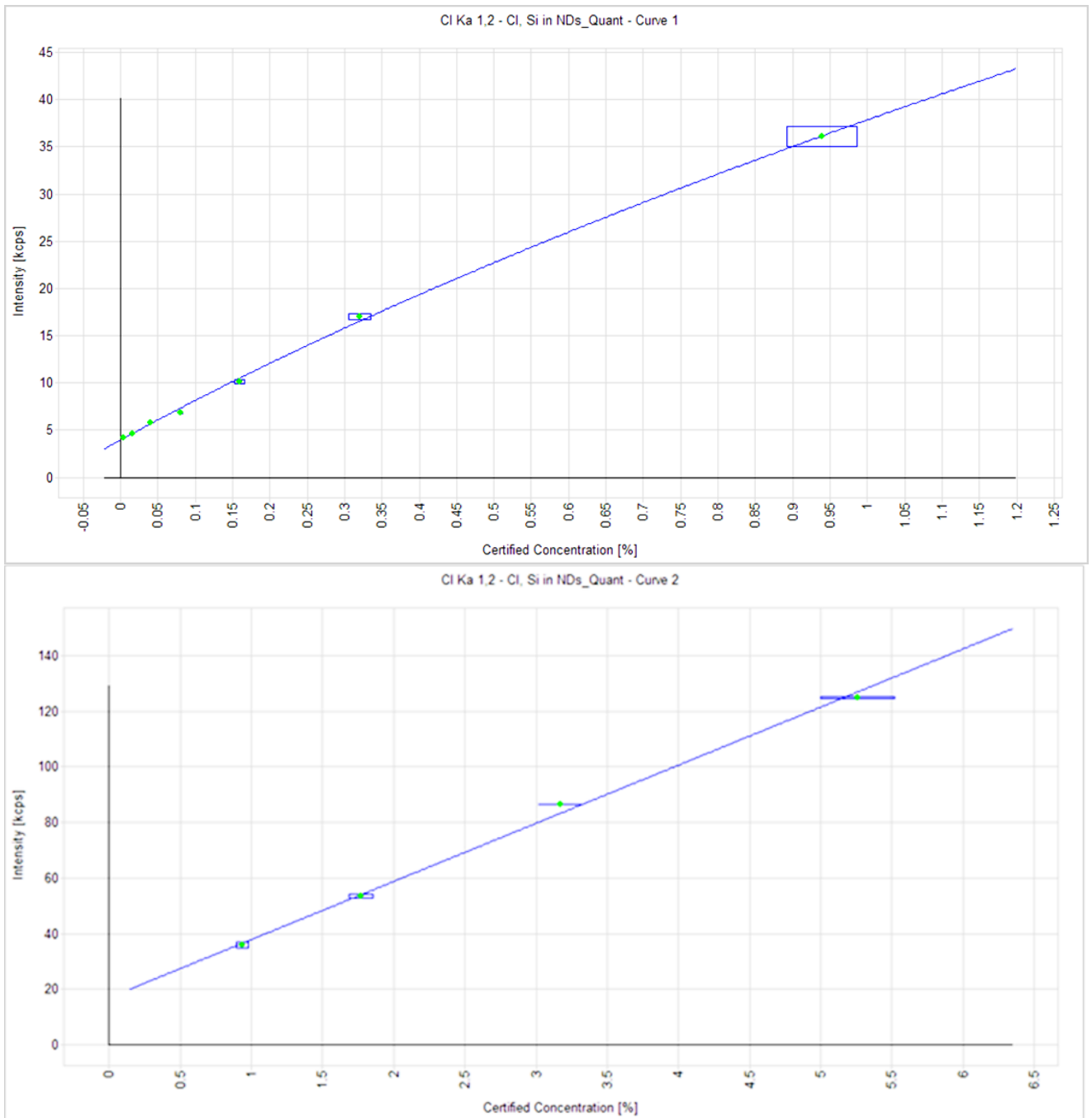


Рис. 25. Вид градуировочных функций для Cl Ka линии, полученных с помощью синтетических стандартов. Градуировочные функции построены и экспортированы непосредственно из программы OXSAS.

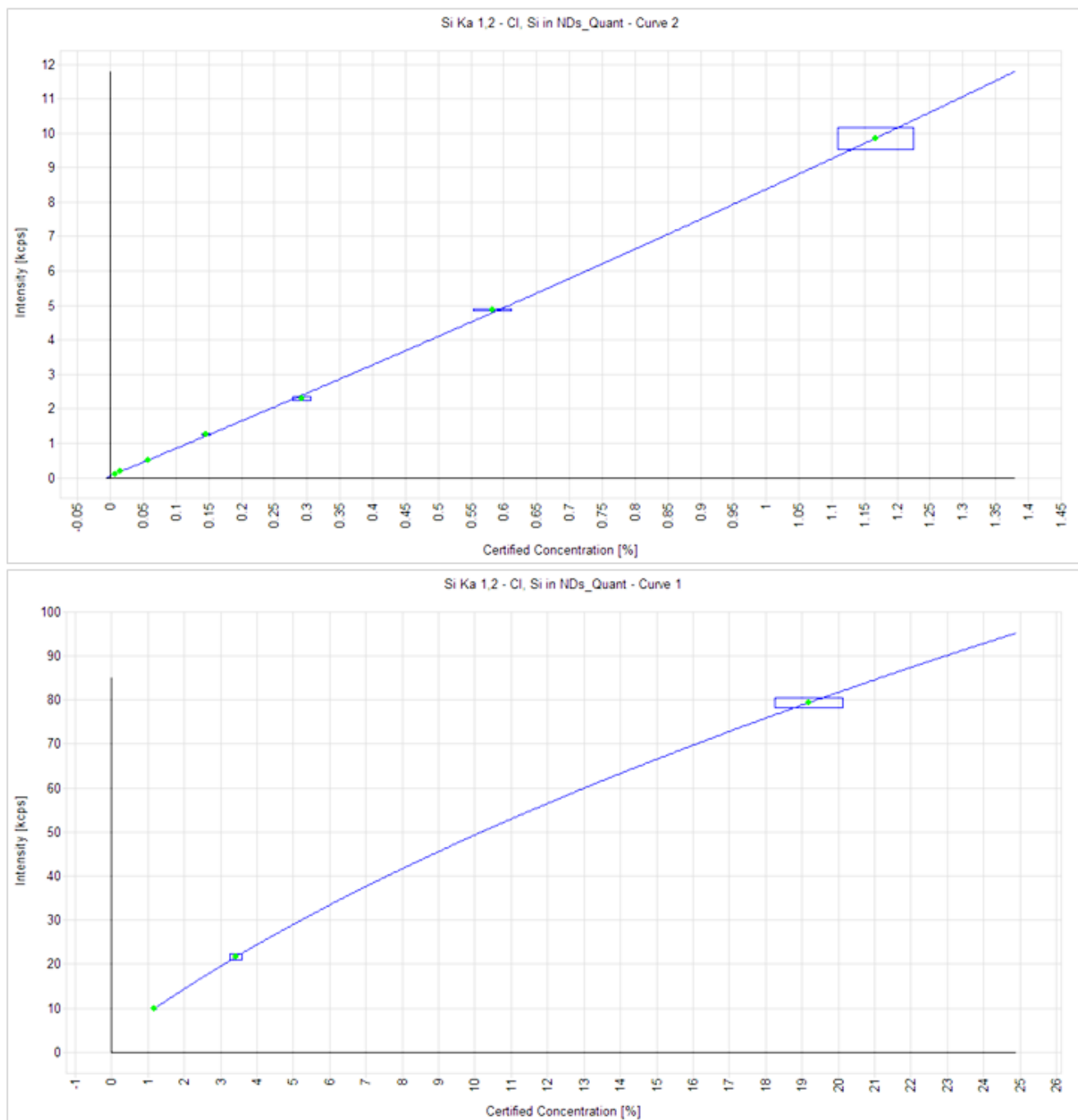


Рис. 26. Вид градуировочных функций для Si Ka линии, полученных с помощью синтетических стандартов. Градуировочные функции построены и экспортированы непосредственно из программы OXSAS.

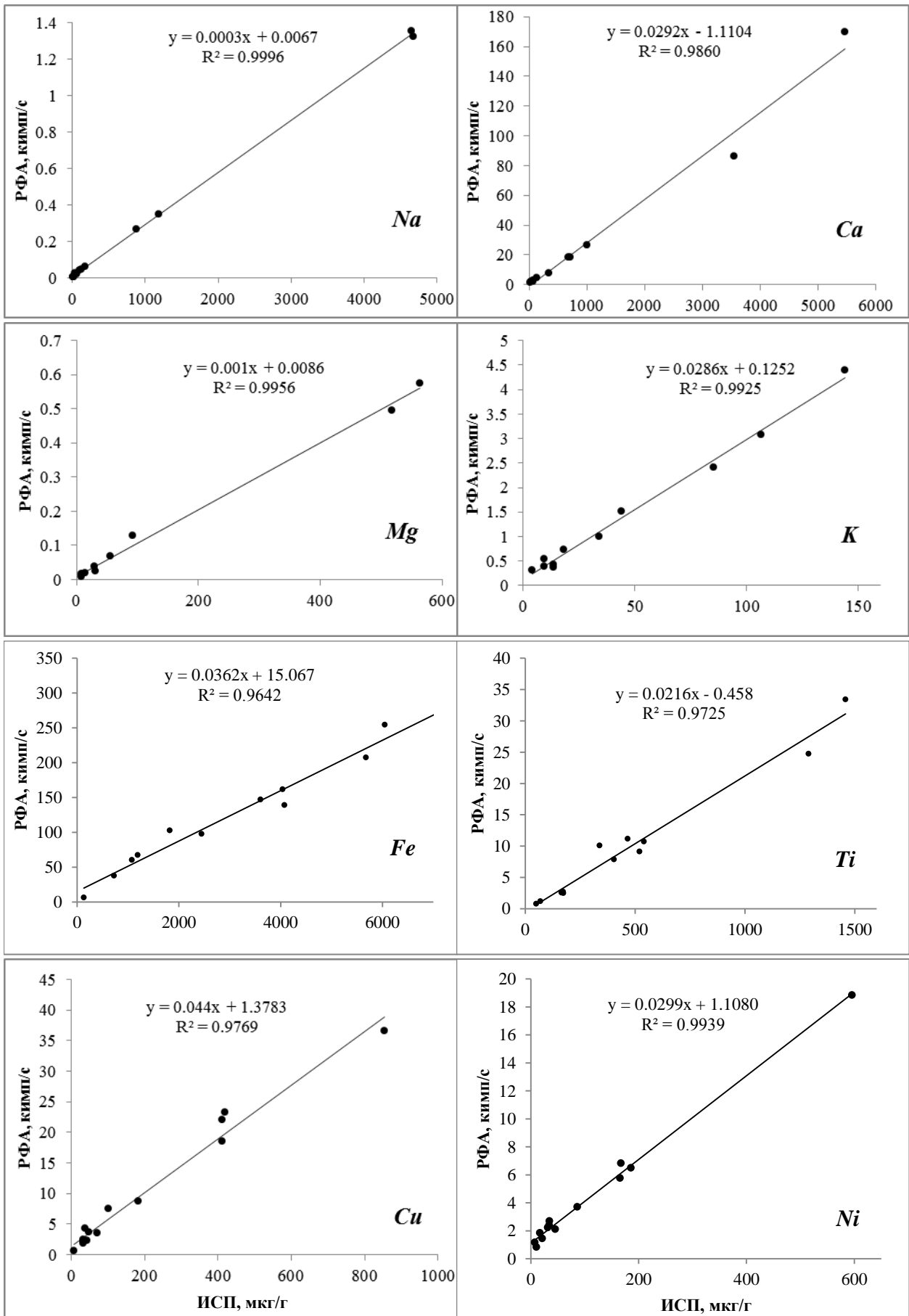


Рис. 27. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам ИСП–АЭС анализа и интенсивностью линий рентгеновской флуоресценции для некоторых элементов

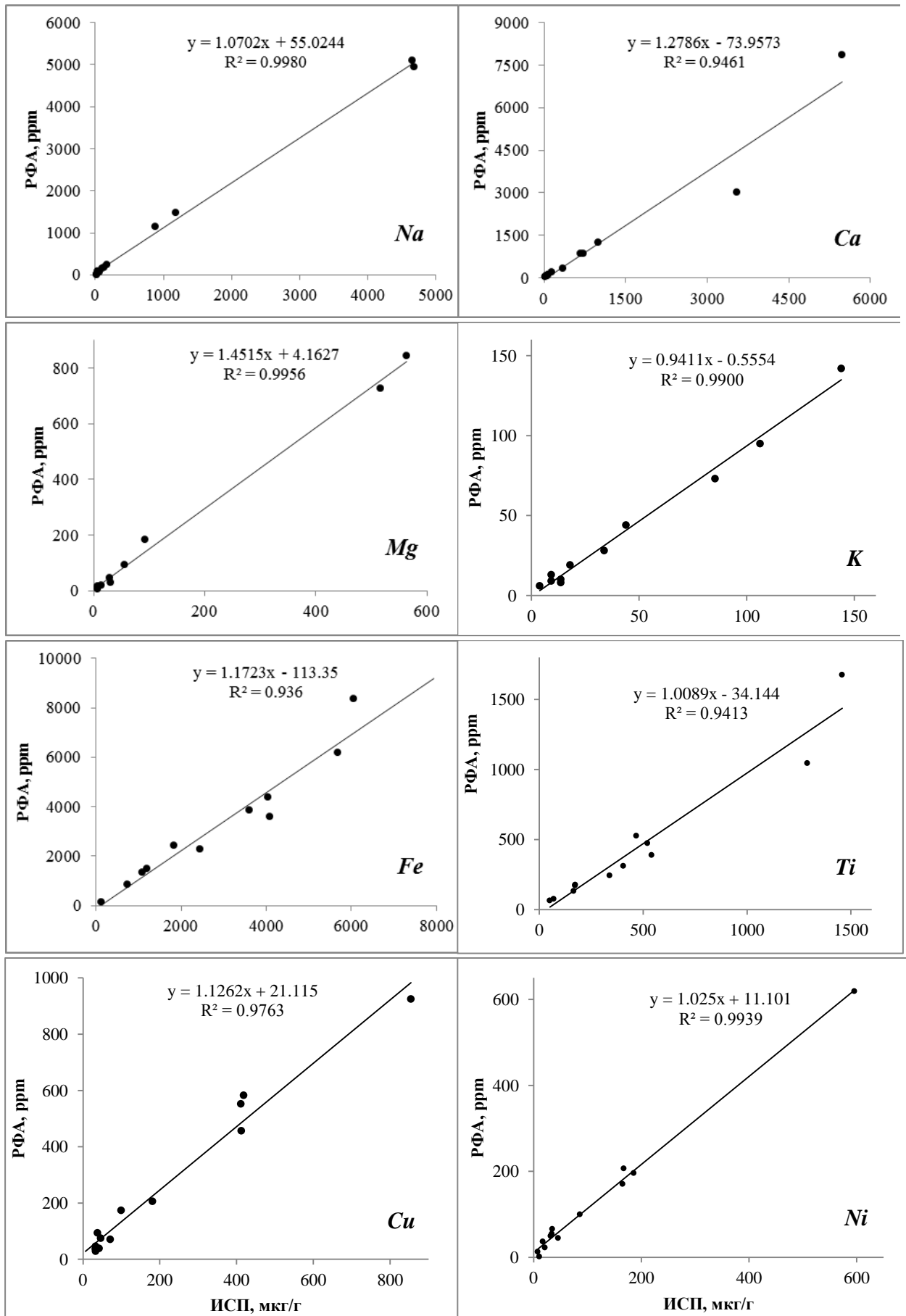


Рис. 28. Корреляции между концентрациями, полученными по результатам РФС и ИСП-АЭС анализа для некоторых элементов

4.5. Определение ртути в наноалмазах при помощи пиролитической ААС

Ртуть методом ИСП–АЭС определяли на двух линиях — 194.164, 253.652 нм. Надо сказать, что чувствительность ИСП–АЭС для определения ртути без гидридной приставки достаточно низка, нижняя граница определяемых содержаний в жидкости составляет около 50 мкг/л. Тем не менее, три образца суспензий (см. таблицу) дали четкий сигнал на обеих линиях, такие же сигналы были получены и от кислотных экстрактов. Это послужило основанием проверить и все остальные наноалмазы при помощи специфичного и широко известного метода определения ртути — непламенной ААС с пиролитической приставкой. Эти эксперименты подробно описаны ниже. Полученные на ИСП–АЭС данные хорошо согласуются с результатами ААС анализа, как представлено в таблице 24. Что касается возможной причины столь сильного загрязнения образцов ртутью, то, возможно, это произошло в связи с использованием в качестве инициаторов взрыва соединений ртути.

Таблица 24 — Сравнение количеств ртути, найденных методом ИСП–АЭС и непламенной пиролитической ААС

Марка наноалмазов	Содержание ртути в воздушно-сухих образцах, мкг/г		
	ААС	ИСП-АЭС	
		Кислотная экстракция	Прямой ввод
УДА-С-ГО	42 ± 2	50 ± 8	77 ± 11
УДА-С	126 ± 15	118 ± 20	160 ± 24
УДАГ-С	717 ± 30	790 ± 120	800 ± 140

При разработке условий определения ртути в наноалмазах методом непламенной пиролитической ААС основывались на аттестованной методике ПНД Ф 16.1:2.23-2000 «Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов на анализаторе ртути РА-915+ с приставкой РП-91С». Аналитический сигнал в непламенной пиролитической ААС представляет собой площадь под кривой интенсивности поглощения ртути от образца во время его пиролиза (см. рис. 51., А.). На данном рисунке на вертикальной оси расположены условные единицы, т.к. высота пика не имеет значения для получения аналитической информации, поэтому пики для удобства сравнения нормированы. Интегрирование осуществлялось автоматически программным обеспечением.

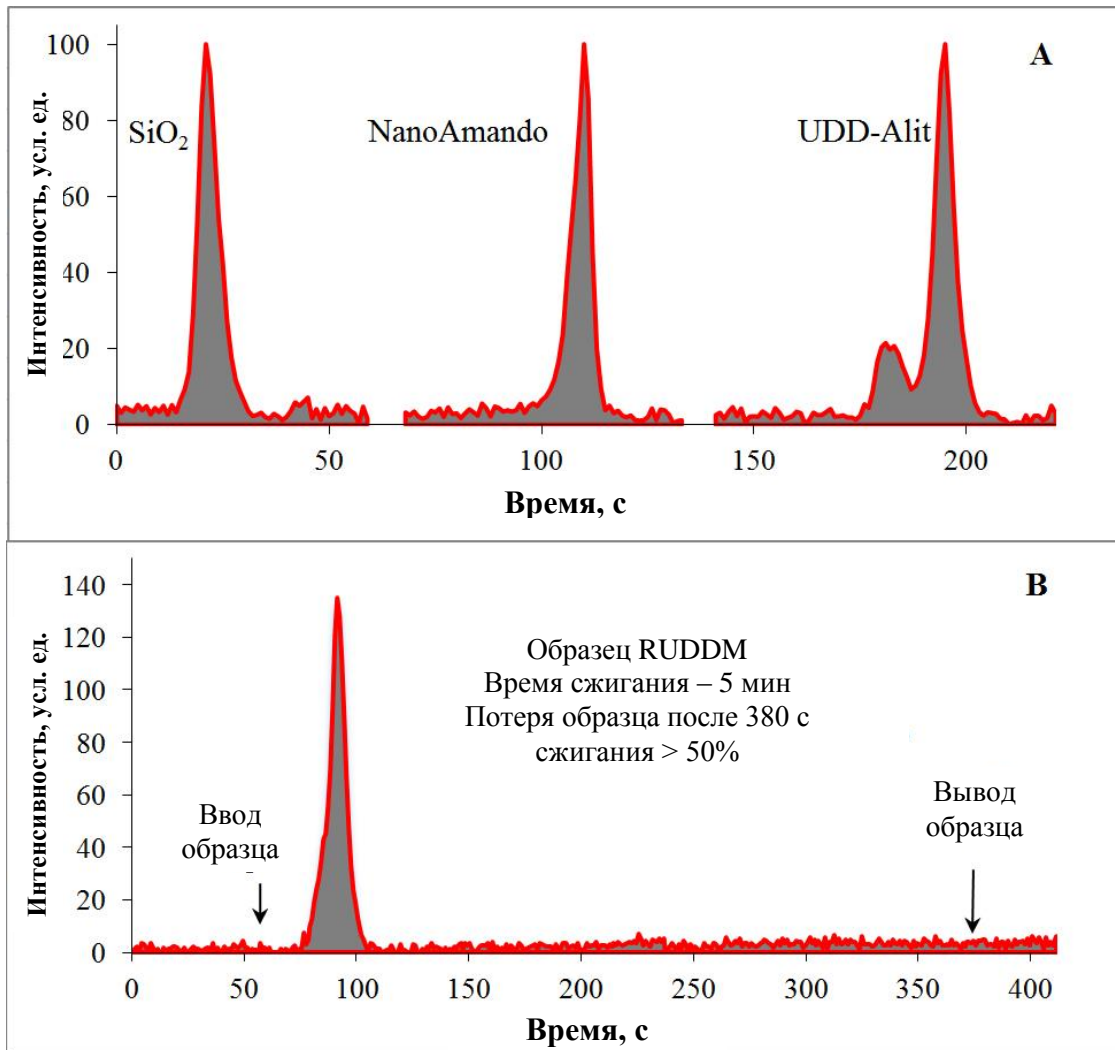


Рис. 29. Типичный вид сигнала непламенной пиролитической ААС при измерении образцов наноалмазов (А) Нормированные по высоте пики различных образцов (В) Вид сигнала при продолжительной экспозиции образца RUDDM внутри печи с записью сигнала. Аналитическим сигналом является площадь под кривой (закрашена серым).

Такой вид сигнала обусловлен тем, что во время пиролиза концентрация ртути в атомном паре возрастает до максимума, затем уменьшается и сигнал падает до фоновых значений. В случае SiO_2 , когда вся ртуть находилась на поверхности в ионной форме, сигнал имел одномодальную форму, то же наблюдалось и для некоторых образцов, как видно на рис. 30. С другой стороны, для некоторых образцов воспроизводимо наблюдали бимодальную форму или промежуточный вариант. Тем не менее, это совершенно не влияет на результаты анализа, поскольку аналитическим сигналом является площадь под кривой. Однако в случае бимодального пика можно предположить, что какая-то часть ртути связана в наноалмазах сильнее той, что легко испаряется в первый момент. Если продолжить нагревать образец, никаких новых пиков не появляется, что показано на рис. 51., В. В этом эксперименте мы нагревали образец RUDDM в течение 5 мин и продолжали записывать сигнал. За указанное

время образец потерял более 50% первоначальной массы (для сравнения: за типичное время регистрации сигнала в остальных экспериментах, которое составляло 30–60 с потери массы были не более 5%, т.е. сами наноалмазы еще не успевали сгореть). Это дополнительно доказывает, что подавляющая часть ртути сосредоточена на поверхности наноалмазных кристаллов.

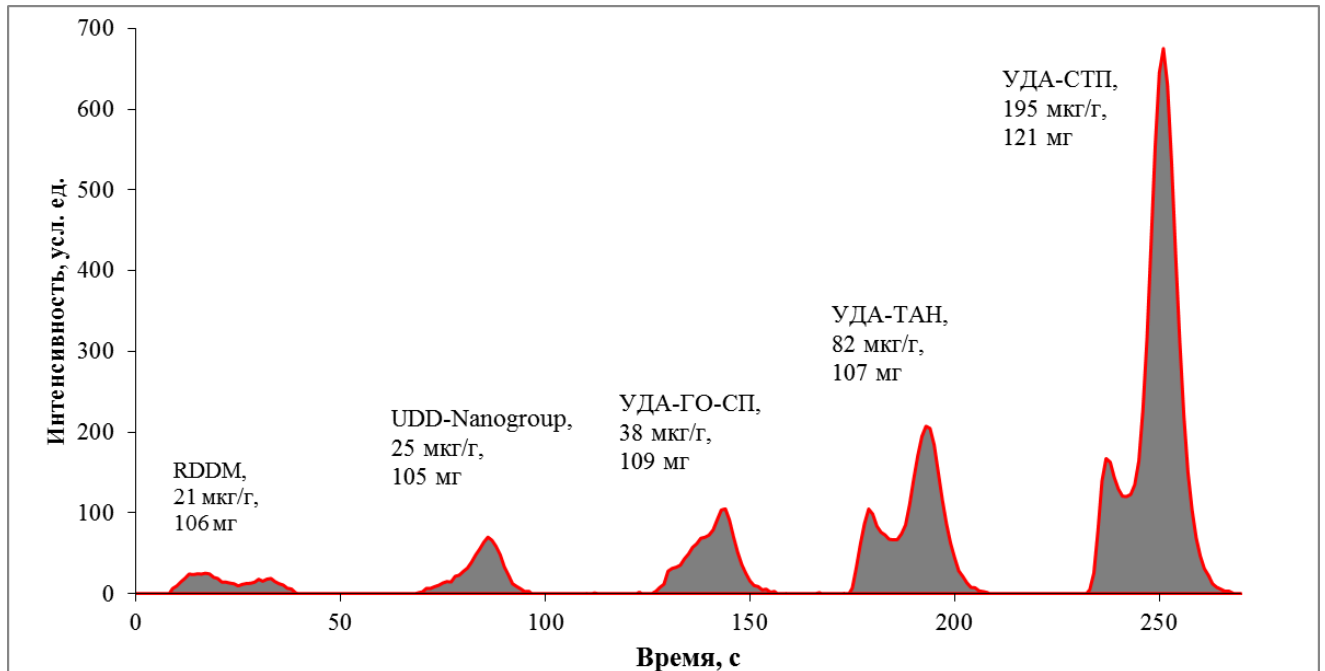


Рис. 30. Исходный (ненормированный) вид пиков некоторых образцов наноалмазов, ранжированный в порядке возрастания величины аналитического сигнала (закрашенной серым площадью).

Полученная после измерений градуировочных образцов градуировочная функция линейна в диапазоне 0–5.0 мкг/г и описывается уравнением:

$$A = (2.90 \pm 0.03) \times 10^3 c, r = 0.9997, n = 31, P = 0.95 \quad (14)$$

Контроль правильности измерений осуществляли с помощью анализа ГСО почвы с аттестованным содержанием ртути (0.4 ± 0.1) мкг/г. Из расчетов по представленной градуировочной функции получено значение (0.45 ± 0.05) мкг/г, что подтверждает правильность получаемых данных согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [292].

Стандартное отклонение сигнала фона (автоматически постоянно контролируемое программным обеспечением) составляло не более 3% (см. рис. 31), предел определения по 10s критерию составлял 10 нг/г.

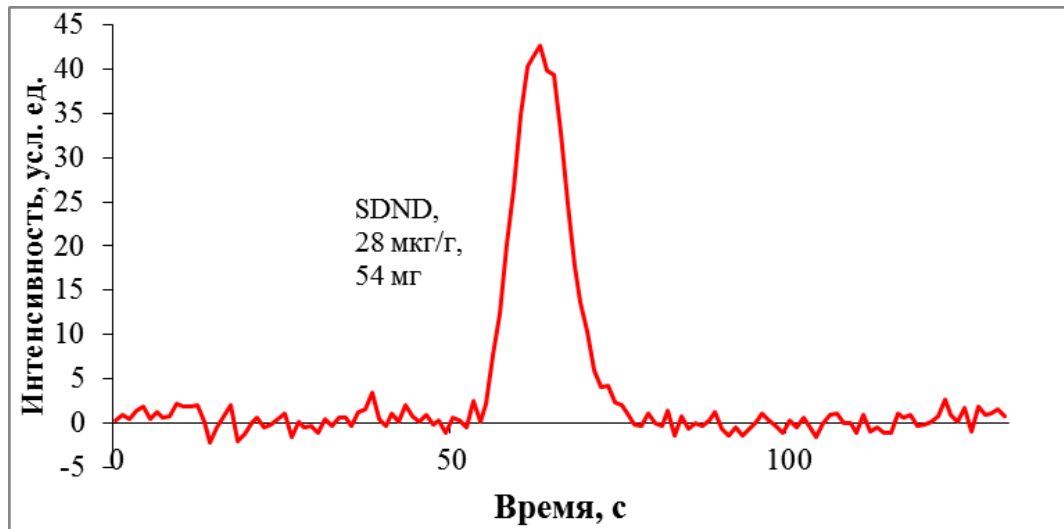


Рис. 31. Вид сигнала, демонстрирующий флуктуации фона

Результаты, полученные для образцов наноалмазов и отсортированные по мере возрастания содержания ртути, представлены в таблице 25. В ней также приведены данные по измерению влажности испытанных образцов и результаты по содержанию ртути представлены как для воздушно-сухих (исходные образцы без термической обработки), так и для абсолютно сухих образцов.

Таблица 25 — Содержание ртути в образцах наноалмазов, найденное по данным непламенной пиролизической ААС ($n = 3$, $P = 0.95$)

Марка наноалмазов	Содержание ртути	
	В воздушно-сухих образцах, мкг/г	В абсолютно сухих образцах, мкг/г
RDDM	0.021 ± 0.008	0.021 ± 0.009
УДА-ГО-СП-М1	0.023 ± 0.002	0.024 ± 0.003
UDD-NanoGroup	0.025 ± 0.009	0.027 ± 0.010
УДА-ГО-СП-М2	0.026 ± 0.003	0.027 ± 0.005
UDD-Alit	0.028 ± 0.008	0.03 ± 0.01
SDND	0.028 ± 0.004	0.029 ± 0.006
NanoAmando 2009	0.035 ± 0.005	0.036 ± 0.006
NanoAmando 2012	0.035 ± 0.003	0.040 ± 0.004
УДА-ГО-СП	0.038 ± 0.007	0.040 ± 0.009
RUDDM 3	0.042 ± 0.005	0.044 ± 0.007
RUDDM 2	0.042 ± 0.009	0.04 ± 0.01
RUDDM несорт.	0.075 ± 0.005	0.079 ± 0.008
УДА-ТАН	0.082 ± 0.014	0.09 ± 0.02
УДА-СТП	0.195 ± 0.007	0.20 ± 0.02
УДА-СП	0.46 ± 0.06	0.47 ± 0.08
GO1	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.3
УДА-С-ГО	37 ± 4^1	39.2 ± 5.7^1
УДА-С-ГО	42 ± 2^2	45 ± 4^2
УДА-С	126 ± 15^2	132 ± 21^2
УДГАГ-С	717 ± 30^2	733 ± 50^2

¹ Значение получено экстраполяцией градуировочной функции

² Значение получено путем измерения разбавленных SiO₂ образцов, как описано в тексте.

Как видно из таблицы 25, точность определения ртути во всех образцах высокая и соответствует характеристикам метода непламенной пиролитической ААС. Диапазон содержаний ртути в образцах весьма велик: от 20 нг/г до 0.7 г/кг. Среднее содержание, рассчитанное по данным первых 10 образцов в таблице, составляет (0.03 ± 0.02) мкг/г. Наибольшее количество ртути найдено в образце УДАГ-С, наименьшее — RDDM. Это может быть результатом разных технологий производства (особенно промывки) и условий хранения. В любом случае, найденные содержания более 10 мкг/г в образцах УДА-С-ГО, УДА-С и УДАГ-С очень велики для ртути и, если это не является результатом случайного загрязнения, производителю следует обратить на это внимание и внести изменения в технологию.

В заключение еще раз проверили правильность полученных данных по особо загрязненным образцам методом волнодисперсионной РФС. Для этого зарегистрировали спектры рентгеновской флуоресценции образцов с содержанием ртути по данным ИСП–АЭС и непламенной пиролитической ААС более 0.2 мкг/г (УДА-С, УДА-С-ГО, УДАГ-С,). На рис. 32 представлены спектры флуоресценции трех особо загрязненных ртутью образцов и образца RUDDM несортированный в качестве демонстрации фонового сигнала и отсутствия значимых спектральных интерференций. Видно, что соотношение интенсивностей флуоресценции полностью соответствует найденным ранее содержаниям ртути.

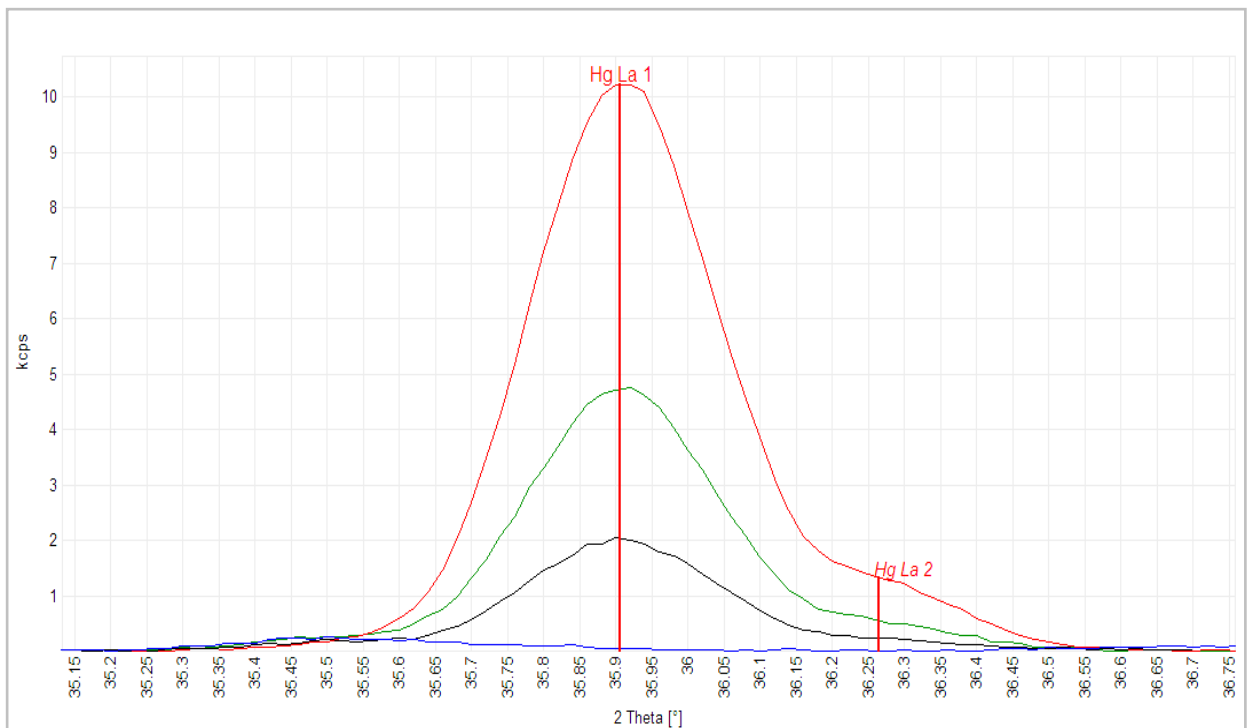


Рис. 32. Линии Hg L_{α} для образцов RUDDM несортированный (синяя), УДА-С-ГО (черная), УДА-С (зеленая), УДАГ-С (красная). Условия регистрации указаны в таблице 16. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

4.6. Заключение из главы 4

Таким образом, мы в целом решили поставленные в главе задачи. Во-первых, доказана ранее не реализованная возможность анализа наноалмазов при помощи ИСП-АЭС методом прямого ввода суспензий, что обеспечивает многоэлементный, экспрессный, простой и сравнительно дешевый способ оценки чистоты получаемого наноматериала. При этом этот способ базируется на внешних и внутренних стандартах на основе водных растворов, и, таким образом, не требует принципиальных изменений при ИСП-АЭС анализе наноалмазов по сравнению с анализом водных растворов. С практической точки зрения важно то, что предлагаемый метод ИСП-АЭС анализа использует коммерчески доступные приборы и реагенты, достаточно прост для промышленного использования и очень широко применяется в аналитической практике для элементного анализа как в исследовательских, так и в заводских лабораториях.

Разработанный нами подход — **прямой анализ наноалмазов при помощи ИСП-АЭС** обладает следующими *достоинствами*. Во-первых, он требует минимальной пробоподготовки — растворения с использованием ультразвука, а для некоторых образцов (особо гидрофильных и, поэтому, наиболее интересных с точки зрения медицины) и без него. В результате сводится к минимуму вероятность загрязнения и максимальна достоверность анализа. Во-вторых, этот способ безразличен к местонахождению примесей: на поверхности кристаллов или внутри них, учитываются и химически инертные формы примесей, такие как карбиды тяжелых металлов, нет потерь и лабильных соединений. Следует заметить, что в рамках этого подхода принципиально возможно напрямую определить содержание углерода, однако этот вопрос требует дополнительных исследований и не решен в этой работе. Описанный подход благодаря своей простоте и универсальности может быть использован не только для анализа наноалмазов, но и других наноматериалов и могут применяться в зависимости от специфики задачи.

К *недостаткам* этого способа относится безвозвратная потеря части образца, попавшей в плазму, строгая необходимость использовать внутренний стандарт при количественном анализе и затруднительность анализа НА, не образующих коллоидных растворов или относительно устойчивых дисперсий с субмикронным размером частиц. Часть раствора, сконденсировавшаяся на стенках распылительной камеры, может быть собрана обратно, но она будет загрязнена внутренним стандартом. В данном исследовании мы использовали концентрический распылитель, который повышает чувствительность анализа, но может быть легко испорчен при попадании в него крупных частиц, забивающих канал пробы. Поэтому для рутинных исследований можно рекомендовать использовать небулайзеры Noordermeer V-groove или модифицированный Lichte. Они снижают чувствительность анализа, зато гораздо более устойчивы к засорению.

Альтернативные подходы к ИСП–АЭС анализу наноалмазов, разработанные в рамках сравнения с основным методом пробоподготовки, также, на наш взгляд, обладают рядом интересных особенностей, которые могут быть востребованы в анализе широкого круга задач, связанных с наноматериалами. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. **Анализ с озолением и последующим разложением золы** представляет собой наиболее классический подход, позволяющий полностью избавиться от влияния матрицы. Его *преимущества*, в принципе, заключаются в универсальности с точки зрения объекта и при соответствующем подборе условий озоления и растворения он позволяет наиболее достоверно установить валовое содержание примесей тяжелых металлов. Но имеются и существенные *недостатки*: длительная и трудоемкая пробоподготовка, полное разрушение образца, полная потеря легколетучих (Hg, As, S и т. п.) и частичная потеря среднелетучих элементов (Zn, Pb и т.п.) на стадии озоления. К тому же зола некоторых образцов может быть очень трудна для вскрытия, особенно, если сжигание происходит при высоких температурах и возможно образование карбидов или силицидов (в случае ИСП–АЭС и малых размеров получаемых нерастворимых частиц эта проблема в основном снимается в связи с тем, что эти частицы попадают в плазму).

Кислотная экстракция весьма ценна тем, что позволяет провести анализ без разрушения образца и фактически является методом очистки. На наш взгляд, это наиболее удобный метод для производства, т.к. отбор проб для анализа может идти непосредственно из линии очистки, обеспечивая контроль процесса. Как и при полном вскрытии, здесь нет влияния углеродной матрицы, а пробоподготовка гораздо экспресснее и проще, нет потерь летучих элементов. К сожалению, этот метод позволяет определить лишь те примеси, что находятся на поверхности и растворяются в кислотах. К тому же, требуется подбор условий растворения для конкретного типа наноалмазов и примесей.

При всех своих преимуществах, метод ИСП–АЭС для анализа наноалмазов обладает одним недостатком: необходимо либо трудоемкое термическое и химическое разложение образцов, либо получение относительно стабильных суспензий. В случае применения описанного подхода в реальном технологическом процессе могут возникнуть трудности при необходимости быстрого анализа большого количества образцов, например, при контроле процесса очистки продукта. Последний проводят, как правило, в кислой или щелочной среде, а наши исследования показывают, что в этих условиях наноалмазы не образуют стабильных суспензий. В результате, продемонстрировали возможности рентгенофлуоресцентной спектроскопии как для качественного, так и количественного анализа наноалмазов. По результат нашей работы, мы показали *достоинства* РФС для анализа наноалмазов, как метода, который не требует пробоподготовки и может быть использован при технологическом контроле, поскольку в случае производства, как правило, масса образца для анализа в пределах 10–20 г

вполне доступна. Показанная нами чувствительность определения неорганических примесей в нанодиамазах при помощи РФС на уровне мкг/г сопоставима для таковой в случае ИСП-АЭС. В целом наиболее перспективным мы считаем сочетание этих методов, например, использование ИСП-АЭС для создания стандартных образцов предприятия для РФС и контроля качества продукции на последнем этапе и РФС для рутинного контроля технологического процесса.

Качественные и количественные результаты, полученные при помощи разработанных нами подходов и методик, хорошо согласуются друг с другом, что является подтверждением их правильности. В целом, результаты разработки подходов к пробоподготовке и ИСП-АЭС и РФС анализу нанодиамазов, вместе с экспериментами по кислотной экстракции, показывают, что получение более свободных от примесей образцов возможно, однако это требует корректирования текущего технологического процесса. По нашему мнению, внедрение инструментального контроля чистоты получаемых нанодиамазов по микропримесному неорганическому составу может способствовать существенному развитию технологии их производства.

С практической точки зрения анализа большой выборки образцов нанодиамазов от разных производителей обнаружено, что большинство исследованных образцов нанодиамазов содержат довольно большие количества Fe, Na, Ca, Si; Cu, Al, S и Ti (>100 мкг/г), а также меньшие, но значимые количества Pb, Zn, K, Mn, B, Cr, Mg, Mo, Sn, W, Ba, Sb, Co, Sr. Также обнаружили ряд нехарактерных элементов, таких как Ag, Ce, Y, Hf, Zr в некоторых образцах. Эти величины находятся на уровне, которые соответствуют значительной токсичности и биологической активности этих элементов [219-223] и, таким образом, сказываются на биосовместимости нанодиамазов. Отдельно мы остановились на определении Hg в нанодиамазах и показали, что ее содержания составляют легко регистрируемые современными инструментальными методами величины, которые сильно зависят от марки и производителя. В исследованных образцах получен весьма широкий диапазон содержаний ртути, что подтверждает необходимость ее контроля. В частности, величины в 120 и 700 мкг/г Hg представляются очень высокими. Такой уровень ртути может не только существенно исказить данные экспериментов, но и быть представлять опасность для персонала, работающего с такими образцами в промышленности без должной защиты. В настоящее время содержание ртути в нанодиамазах не нормируется, но, судя по полученным данным, такая задача является актуальной. Показано, что специфичность и высокая точность и чувствительность метода непламенной ААС позволяет рекомендовать его в качестве основного метода для рутинного контроля содержания ртути в нанодиамазах.

ГЛАВА 5. Анализ функциональных групп на поверхности наноалмазных частиц

К настоящему времени надежно известно, что наноалмазы в связи с нанометровым размером первичных частиц обладают поверхностью со значительной площадью и большим числом функциональных групп [24]. Во время технологического цикла производства, исходная шихта проходит несколько этапов жесткой химической обработки, в основном окислительного характера. Это необходимо, в первую очередь, для удаления путем окисления неалмазных форм углерода. В итоге на поверхности наноалмазов должны образовываться различные функциональные группы, которые являются основой применения наноалмазов как сорбентов, а также применяются для последующей направленной модификации методами органической химии для биомедицинских задач.

Однако не до конца изученным остается вопрос, насколько отличается по качественному и количественному составу функциональных групп исходная поверхность разных образцов, насколько она воспроизводима, и, если она отличается, то возможно ли предложить условия обработки наноалмазов для получения одинаковой поверхности наноалмазов.

Наиболее доступным и информативным методом изучения подобной поверхности является ИК-спектроскопия (как правило, в средней ИК-области), которая широко используется для характеристики наноалмазов. Однако в литературе отсутствуют сравнительные данные по разным образцам наноалмазов, имеется ряд противоречий в выборе и отнесении основных полос поглощения наноалмазов и не предложена единая схема пробоподготовки к анализу наноалмазов. На наш взгляд, последняя проблема достаточно легко решается выбором ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) как неразрушающего метода ИК-анализа, не требующего пробоподготовки для порошковых материалов. Таким образом, *задачами исследований*, описанных в данной главе, являлись:

1. анализ широкой выборки образцов наноалмазов методом ИК-спектроскопии однократно нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО); сравнение полученных ИК спектров и их расшифровка для установления качественного состава поверхности;
2. выбор условий обработки наноалмазов различными сильными кислотами и окислителями с целью оценки возможности получения образцов с одинаковым составом функциональных групп на поверхности.

5.1. Материалы и методы

Основная часть исследований, изложенных в данной главе, выполнена с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием с использованием приставки для регистрации спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В практике спектрохимических исследований метод НПВО начал распространяться с 1961 г [293]. Полное внутренне отражение происходит на границе двух сред (кристалла и образца) когда свет распространяется из среды с более высоким показателем преломления в среду с меньшим показателем. Если угол падения света на границу превышает некоторое критическое значение (угол полного внутреннего отражения, $\theta_{\text{ПВО}}$), свет не выходит из высокопреломляющей среды, полностью отражаясь от границы:

$$\theta_{\text{ПВО}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \quad (15)$$

где n_1 — показатель преломления кристалла, n_2 — показатель преломления образца. Если низкопреломляющая среда обладает поглощением, часть энергии света на границе поглощается и, таким образом, на спектр пропускания высокопреломляющей среды накладывается спектр поглощения низкопреломляющей. Этот эффект называется нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) и проявляется при углах, больших, чем угол полного внутреннего отражения. В последнее время метод получил широкое распространение благодаря развитию технологии создания достаточно больших кристаллов с высокими показателями преломления (алмаз, германий и других) и постепенно вытесняет традиционные методы регистрации ИК спектров (разборные кюветы на пропускание и таблетки KBr).

5.1.1. Оборудование

Спектры порошков в среднем ИК диапазоне регистрировали на двух приборах: (1) однолучевом ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия) с нагреваемой приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с фиксированным углом (45°) GladiATR (Pike Technologies, США) с алмазным кристаллом; (2) однолучевом ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 (Agilent Technologies, США) с приставкой однократного НПВО с алмазным кристаллом. Отдельные предварительные результаты получены на ИК-Фурье спектрометре SHIMADZU IR Prestige 21 с приставкой для регистрации спектров диффузного отражения DRS-8000. Температуру растворов при кислотной обработке наноалмазов измеряли лабораторным ртутным термометром ТЛ-32 (0–350°C, цена деления 1°C, градуирован при 20°C, ГОСТ 2045-43).

5.1.2. Обработка результатов измерений

ИК-фурье спектры регистрировали с помощью: (1) в случае спектрометра Bruker Vertex 70 — программного обеспечения OPUS 6.5 (сборка 6.5.27 (20090227), Bruker Optik GmbH 2009) в режиме MIR R&D; (2) в случае спектрометра Agilent Cary 630 — ResolutionsPro (сборка 5.2.0, Agilent Technologies). Обработку проводили при помощи программного обеспечения OPUS 6.5 в режиме MIR R&D.

5.1.3. Реагенты

Для обработки наноалмазов использованы следующие реагенты: серная кислота H_2SO_4 (х.ч., «Сигма Тек»); соляная кислота HCl (х.ч., «Сигма Тек»); бромоводородная кислота HBr (х.ч., «Лабтех»); йодоводородная кислота HI (х.ч., «Лабтех»); хлорная кислота $HClO_4$ (х.ч., «Лабтех»); азотная кислота HNO_3 (х.ч., «Сигма Тек»); дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (х.ч., «Реахим»); перманганат калия $KMnO_4$ (ч.д.а., «Реахим»); гидроксид натрия $NaOH$ (ч.д.а., «Реахим»).

5.1.4. Методики обработки наноалмазов

Методика 20. Обработка наноалмазов отдельными кислотами и водой

Навеску наноалмазов (~ 0.1 г) помещали в стеклянную пробирку на 10 мл, добавляли 5 мл воды и диспергировали в УЗВ до полного растворения осадка (около 20 минут). Полученный коллоидный раствор переносили в круглодонную колбу на 100 мл, снабженную охлаждаемым водой обратным холодильником, добавляли при интенсивном перемешивании около 20 мл концентрированной кислоты и кипятили 4 ч. После кипячения остаток помещали в 15 мл полипропиленовые пробирки с завинчивающимися крышками и отделяли осадок центрифугированием при 1000 об/мин в течение 5 мин. Жидкость сливали, осадок многократно (5–7 раз) промывали дистиллированной водой, каждый раз центрифугируя в течение 5 мин. При необходимости по мере отмывания кислот (через несколько промываний начинает образовываться все более седиментационно-устойчивый раствор) можно постепенно увеличить скорость центрифугирования до 2000 об/мин. Скорость и время центрифугирования повышали осторожно, так как чрезмерно большая гравитация приводит к образованию очень плотных и трудно отмываемых осадков. Осадок после промывания переносили в маленький стакан (на 25 мл), помещали в сушильный шкаф и упаривали оставшуюся жидкость при 150–180°C, затем прокаливали осадок при 200°C в течение 30 минут для удаления остатков кислот. Использовали следующие концентрированные кислоты: H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , $HClO_4$, смесь HCl и HNO_3 (3:1 по объему), $HClO_4$ с катализатором (смесь 5 мг $K_2Cr_2O_7$ и 5 мг $KMnO_4$). Для обработки одной из навесок использовали вместо кислоты воду.

Методика 21. Обработка RUDDM (2) хлорной кислотой

Навеску наноалмазов RUDDM (2) (1.5 г) помещали коническую колбу на 100 мл, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой бане до полного растворения НА (около 30 минут), периодически встряхивая раствор. После исчезновения осадка НА в колбу при интенсивном перемешивании вносили 35 мл HClO_4 , и снова помещали в УЗБ на 30 мин. Затем раствор переносили в 250 мл (*двугорлую*) круглодонную колбу, добавляли еще 100 мл кислоты и закрывали обратным холодильником. Полученную смесь кипятили на колбонагревателе в течение 31 суток. Промежуточные пробы наноалмазов отбирали через 4, 7, 14 и 21 суток. После кипячения раствор помещали в 15 мл полипропиленовые пробирки с завинчивающимися крышками и отделяли осадок центрифугированием при 2000 об/мин в течение 5 мин. Жидкость сливали, осадок многократно промывали дистиллированной водой, до тех пор, пока наноалмазы не образуют седиментационно устойчивый коллоидный раствор (при необходимости по мере отмывания кислот можно постепенно увеличить скорость центрифугирования до 4000 об/мин; скорость и время центрифугирования повышали осторожно, так как чрезмерно большая гравитация приводит к образованию очень плотных и трудно отмываемых осадков). Этот раствор переносили в 100 мл стакан, помещали в сушильный шкаф и упаривали досуха, затем на 20 мин повышали температуру до 230°C для удаления остатков кислот.

Методика 22. Обработка наноалмазов смесью кислот №1 с катализатором

Навеску наноалмазов (2 г) помещали в 100 мл стакан, добавляли 50 мл воды и диспергировали в УЗБ до полного растворения алмазов (около 1 часа). Отдельно в трехгорлой круглодонной колбе на 500 мл, снабженной обратным холодильником, термометром со шкалой до 200°C и капельной воронкой смешали при интенсивном перемешивании и водяном охлаждении рубашки холодильника 50 мл HCl , 50 мл HNO_3 и 100 мл HClO_4 . Жидкость приобрела ярко-красный цвет, наблюдали выделение газов. По окончании выделения газов капельную воронку удаляли и через химическую воронку с широкой трубкой быстро добавляли сухую смесь 100 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 100 мг KMnO_4 . Дожидались окончания выделения газов, затем при очень интенсивном перемешивании через химическую воронку быстро добавляли раствор наноалмазов воде. Делать это через капельную воронку нельзя, так как пары кислот приводят к мгновенной агрегации концентрированного коллоидного раствора наноалмазов, и образовавшаяся масса забивает трубку капельной воронки. После прибавления всего раствора наноалмазов возвращали капельную воронку и через нее добавляли 100 мл H_2SO_4 . Смесь кипятили при температуре 155°C в течение 30 ч. Отбор проб (15–20 мл реакционной смеси) проводили без прекращения нагревания при помощи стеклянной пипетки. Осадок отделяли на

центрифуге (или отстаиванием при больших объемах смеси), промывали и высушивали как описано в методике 20.

Методика 23. Обработка наноалмазов смесью кислот №2 с катализатором

Навеску наноалмазов (1 г) помещали в 100 мл стакан, добавляли 20 мл воды и диспергировали в УЗВ до полного растворения алмазов (около 1 часа). Отдельно в двугорлой круглодонной колбе на 200 мл, снабженной обратным холодильником и термометром со шкалой до 200°C при интенсивном перемешивании и водяном охлаждении рубашки холодильника через химическую воронку с широкой трубкой быстро добавляли 10 мл HNO_3 , 20 мл HClO_4 и 50 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ затем раствор наноалмазов воде. Делать это через капельную воронку нельзя, так как пары кислот приводят к мгновенной агрегации концентрированного коллоидного раствора наноалмазов, и образовавшаяся масса забивает трубку капельной воронки. После прибавления всего раствора наноалмазов добавляли 40 мл H_2SO_4 , устанавливали термометр и кипятили смесь при температуре 150–160°C в течение нескольких (5–7) суток. Отбор проб (15–20 мл реакционной смеси) проводили без прекращения нагревания при помощи стеклянной пипетки. Осадок отделяли на центрифуге (или отстаиванием при больших объемах смеси), промывали и высушивали как описано в методике 20.

Методика 24. Обработка наноалмазов NaOH

Навеску наноалмазов (~ 0.1 г) помещали в стеклянную пробирку, добавляли ~2 мл воды и диспергировали в УЗВ до полного растворения осадка (около 30 мин). К полученному коллоидному раствору добавляли ~ 0.2 г NaOH. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 1–2 ч. Осадок после отстаивания отделяли, промывали и высушивали как описано в методике 20.

Методика 25. Обработка наноалмазов HCl и NaOH.

Навеску наноалмазов (~ 0.1 г) помещали в стеклянную пробирку, добавляли ~2 мл воды и диспергировали в УЗВ до полного растворения осадка (около 30 минут). К полученному раствору добавляли ~ 5 мл 1 н HCl и перемешивали. Полученный осадок отделяли на центрифуге (2000 об/мин, 5 мин), двукратно промывали водой с последующим центрифугированием в таком же режиме. Полученный осадок разделяли на две равные части. Одну часть высушивали при 140–150°C в течение 1 ч., другую помещали в стеклянный стаканчик, добавляли ~ 5 мл 1 н NaOH и обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 1 ч. Полученный осадок отделяли на центрифуге как описано выше, 4-хкратно промывали водой (до полного растворения без заметного осаждения в центрифуге при 15000 об/мин в течение 5 мин). Полученный раствор упаривали в сушильном шкафу при 140–150°C досуха.

Методика 26. Обработка наноалмазов азотной кислотой в автоклавах

Навеску порошка наноалмазов около 250.0 мг помещали в тефлоновый автоклав XF100 для микроволнового разложения, добавляли 10 мл HNO_3 , слегка перемешивали, закрывали крышкой и помещали в микроволновую печь. Разложения проводили в условиях, представленных в таблице 13. После окончания процесса суспензию переносили в полипропиленовые пробирки объемом 15 мл, промывали и высушивали как описано в методике 20.

5.1.5. Методики исследований

Методика 27. Регистрация и обработка спектров поглощения в средней ИК области

Спектры поглощения наноалмазов в средней ИК области регистрировали при помощи приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом (кристаллы любых других типов использовать нельзя из-за неизбежного необратимого повреждения их поверхности). Образцами являлись непосредственно сухие порошки наноалмазов в нормальных условиях (атмосферное давление, комнатная температура и влажность), за исключением отдельных случаев, таких как регистрация спектров наноалмазов при высыхании раствора (см. методику 28).

Образцы порошков наноалмазов (навеска $\sim 1\text{--}2$ мг) наносили непосредственно на алмазный кристалл и прижимали сверху винтом с круглой плоской насадкой (диаметром около 2 мм). В результате между плоскостями насадки и кристалла НПВО формировалась тонкая таблетка, от нижней границы которой и происходило отражение ИК-луча. В силу чрезвычайно слабого поглощения ИК-излучения наноалмазами для получения воспроизводимых результатов, лишенных артефактов, перед каждой новой регистрацией спектра образца заново регистрировали спектр фона. Это позволяло нивелировать малые, но значимые при таком поглощении изменения алмазной поверхности, которые происходили под действием наноалмазов (например, появление микроцарапин) и приводили к искажению фонового спектра. После каждого образца наноалмазов поверхность кристалла НПВО тщательно протирали чистой влажной, а затем сухой фильтровальной бумагой. Параметры регистрации спектров приведены в табл. 26.

Все ИК-спектры обрабатывались в программе Bruker OPUS 6.5 следующим образом. Спектры НПВО преобразовывали (с помощью программной функции конвертации спектра) в спектры поглощения, представленные в единицах оптической плотности. Проводили удаление пика CO_2 в области $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Отсутствие поглощения наноалмазами в области поглощения алмазного кристалла ($2300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) подтверждали регистрацией спектров диффузного отражения на спектрофотометре Simadzu IR Prestige 21. Затем однократно

сглаживали спектр по 25 точкам и дважды (второй раз убирали небольшие отрицательные значения) корректировали базовую линию (автоматическая корректировка, число точек базовой линии — 64, число итераций — 10). На последнем этапе определяли положение максимумов основных пиков. Так как при НПВО измерениях глубина проникновения излучения обратно пропорциональна волновому числу, спектры НПВО для корректного сравнения со спектрами поглощения нормируют на одну глубину проникновения. При обработке спектров высушивания проводили операцию сглаживания по 25 точкам, коррекцию базовой линии, затем снова сглаживание и снова коррекцию. Программа преобразует спектр НПВО в спектр поглощения по следующей формуле:

$$\text{ед. НПВО} = A \times \frac{\nu}{1000}, \quad (16)$$

Параметры автоматического определения пиков приведены в табл. 27.

Методика 28. Регистрация ИК-спектра наноалмазов RUDDM при нагревании

Навеску наноалмазов RUDDM (1) (~ 0.1 г) помещали в полипропиленовую пробирку типа Eppendorf объемом 2 мл, добавляли ~ 0.1 мл воды и металлическим шпателем смешивали с порошком наноалмазов. Полученную смесь (гель) наносили на предварительно нагретый до 105°C кристалл НПВО, прижимали винтом с полусферической насадкой и сразу же запускали процедуру регистрации спектров (параметры указаны в табл. 28). Спектры регистрировали в течение 70 мин.

Таблица 26 — Параметры регистрации спектров порошков нанодiamondов в средней ИК области

Режим измерения (итоговый спектр)	ATR (НПВО) спектр
Спектральный диапазон, см ⁻¹	7000–400 (Vertex 70) 4000–650 (Cary 630)
Разрешение спектра фона, см ⁻¹	2
Число сканирований спектра фона	50
Разрешение спектра образца, см ⁻¹	2
Число сканирований спектра образца	50
Фазовое разрешение	16
Фазовая коррекция	Mertz
Функция аподизации	Blackman-Harris 3-Term
Интерполяция	2
Ирисовая диафрагма	6 мм
Предварительное усиление	Ref
Усиление сигнала фона	Автоматическое
Усиление сигнала пробы	Автоматическое
Скорость сканера	10 кГц
Детектор	RT_DLaTGs
Источник	MIR
Светоделитель	KBr
Фон	Алмазный кристалл с опущенным на него зажимным винтом с плоской насадкой

Таблица 27 — Параметры автоматического определения пиков в ИК-спектре в программе OPUS 6.5.

Метод поиска пиков	Стандартный
Поиск минимумов	Нет
Number of peaks:	7
Чувствительность	>1.5%
Начало диапазона поиска, см ⁻¹	4000
Конец диапазона поиска, см ⁻¹	400
Абсолютная высота пика	> 0
Относительная высота пика	< 0%

Таблица 28 — Параметры регистрации спектров геля нанодiamondов при высыхании.

Режим измерения (итоговый спектр)	ATR спектр
Спектральный диапазон, см ⁻¹	7000–400
Разрешение спектра фона, см ⁻¹	2
Время сканирования спектра фона, мин	0.5
Разрешение спектра образца, см ⁻¹	2
Время сканирования спектра образца, мин	0.5

5.2. ИК-спектроскопия коммерческих образцов

На первом этапе исследований поверхности наноалмазов мы зарегистрировали ИК-НПВО спектры в области $7000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ всех исходных коммерческих образцов и обработали их как описано в методике 27. Подчеркнем, что для регистрации НПВО спектров наноалмазов можно использовать только алмазные кристаллы, поскольку при сдавливании алмазного порошка прижимным винтом приставки любой другой кристалл будет неизбежно и необратимо поврежден. Полученные спектры поглощения после проведения НПВО-коррекции (в координатах оптическая плотность–волновое число) представлены на рис. 33–35. Спектры приведены со смещением в 0.02 единицы оптической плотности для удобства и наглядности, однако не нормированы, что дает представление о характерных оптических плотностях при ИК-НПВО измерениях наноалмазов. Однако следует подчеркнуть, что абсолютная интенсивность полос в ИК-НПВО в силу физических основ метода зависит от площади контакта порошка с кристаллом, поэтому может варьироваться от измерения к измерению и, тем более, от образца к образцу, поэтому не стоит придавать ей слишком большого значения. Дополнительно в таблицах 29 и 30 представлены частоты максимумов характеристических полос поглощения.

Анализ спектров и таблиц позволяет условно выделить несколько характерных диапазонов, отмеченных на рис. 33–35 пунктирными линиями.

- *Область $7000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.* Этот диапазон не представлен ни на одном из рисунков ни здесь, ни далее, поскольку не содержит никаких полос поглощения и, таким образом, неинформативен. Поэтому можно рекомендовать при регистрации ограничивать коротковолновую область 4000 см^{-1} для экономии времени.
- *Область $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.* В этом диапазоне находится очень широкая, интенсивная несимметричная полоса поглощения группы ОН (с максимумом в районе 3400 см^{-1}), принадлежащих адсорбированной воде, поверхностным группам ОН и водородным связям. Это очень характерная полоса колебаний ОН, поэтому можно уверенно утверждать о наличии таких групп в том или ином виде. На некоторых образцах, таких как RDDM SDND довольно заметно, что указанная полоса представляет собой суперпозицию нескольких полос, разрешить которые, к сожалению, можно лишь математически (что не представляет интереса в рамках данной работы). Поэтому нельзя исключить наличия полос колебаний аминов, скрытых более интенсивной ОН полосой (амиды можно исключить по химическим соображениям из-за их гидролиза в условиях обработки горячими сильными кислотами). На коротковолновом плече этой ОН-полосы почти во всех образцах лежат слабые пики с максимумами около 3750 и 3690 см^{-1} .

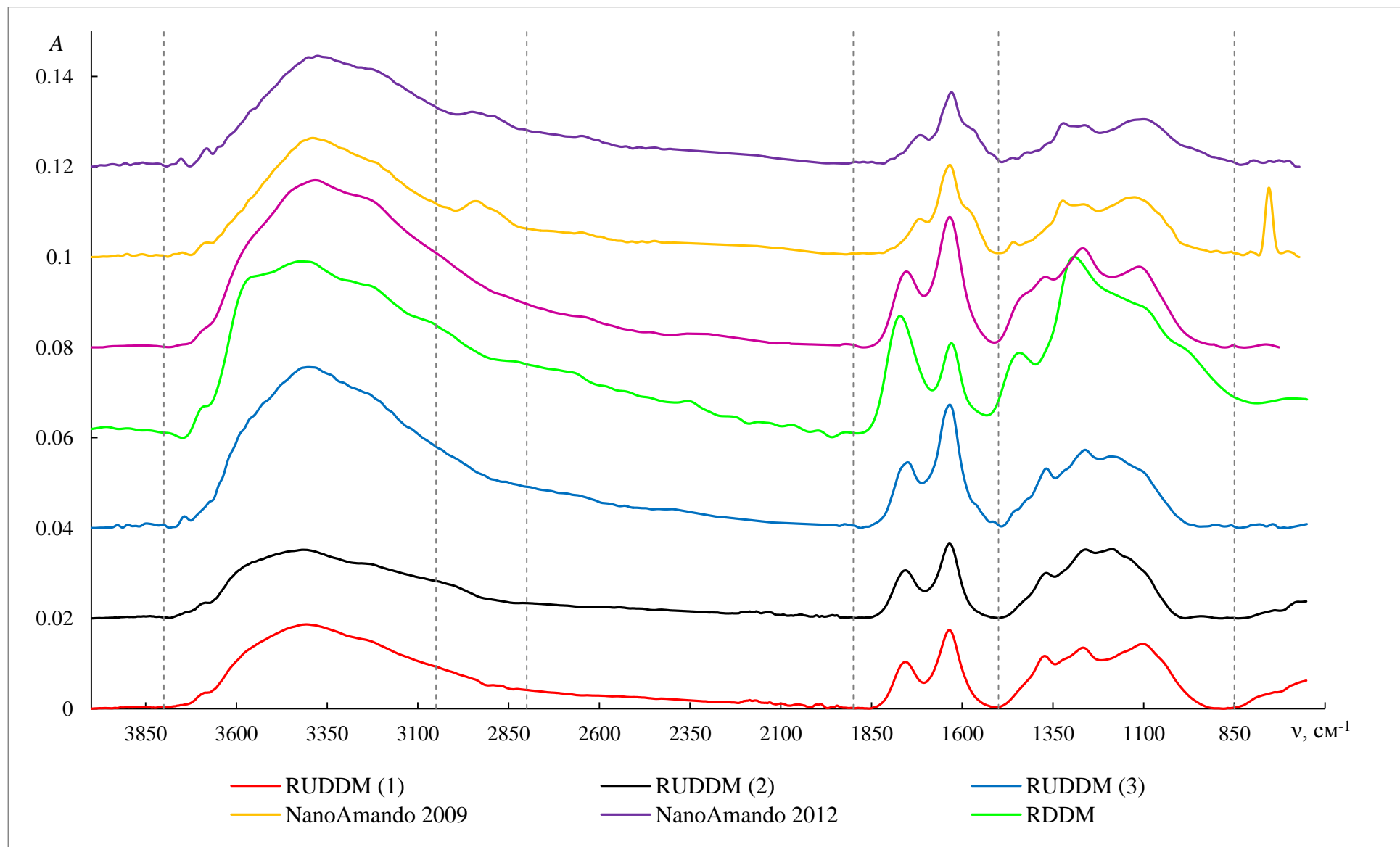


Рис. 33. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$) порошков нанодIAMONДОВ, зарегистрированные с помощью приставки НПВО. Максимумы полос поглощения приведены в таблицах 29 и 30. Пунктирные линии разделяют области спектра, подробно обсуждаемые в тексте.

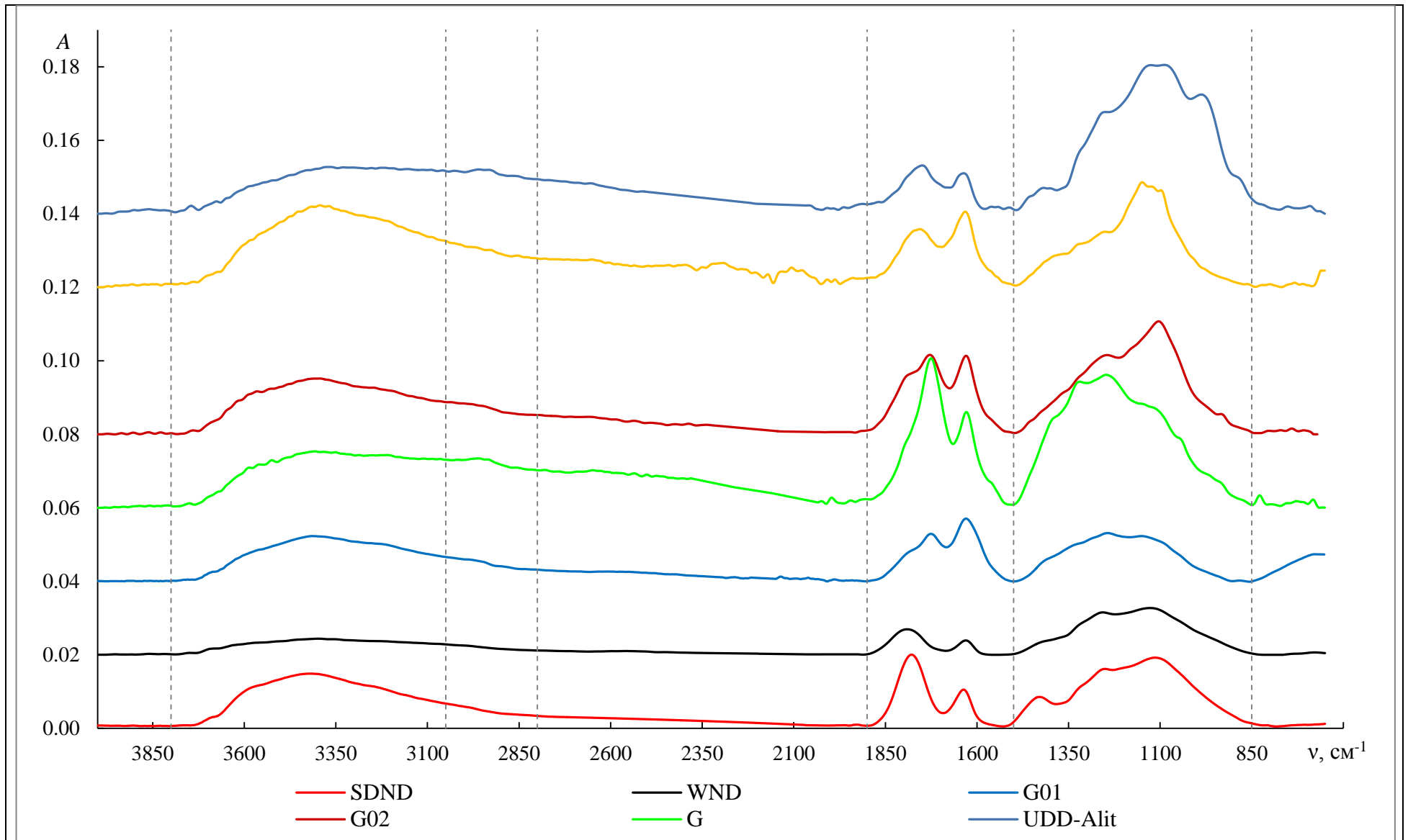


Рис. 34. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$) порошков нанодIAMONДОВ, зарегистрированные с помощью приставки НПВО. Максимумы полос поглощения приведены в таблицах 29 и 30. Пунктирные линии разделяют области спектра, подробно обсуждаемые в тексте.

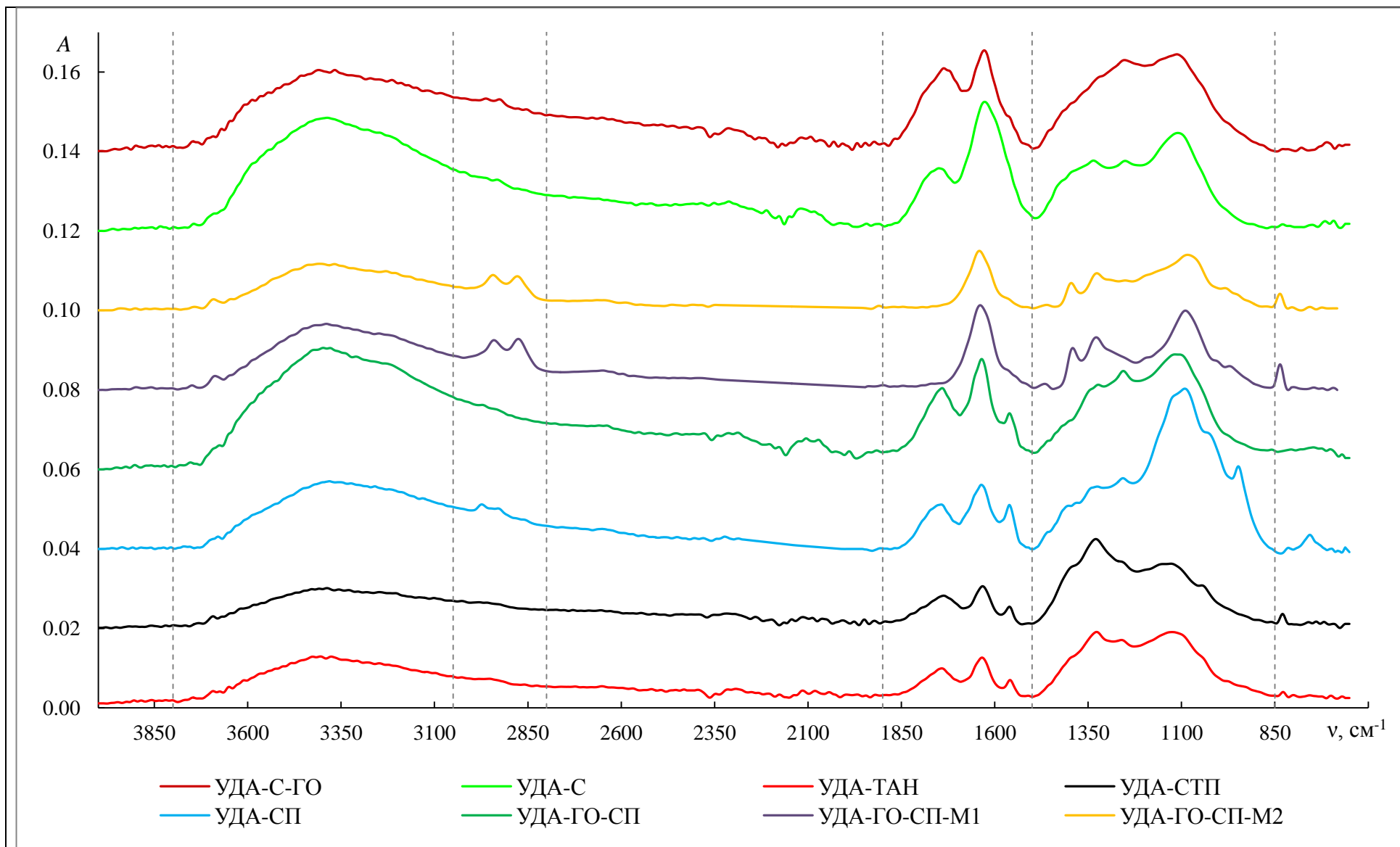


Рис. 35. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$) порошков нанодIAMONДОВ, зарегистрированные с помощью приставки НПВО. Максимумы полос поглощения приведены в таблицах 29 и 30. Пунктирные линии разделяют области спектра, подробно обсуждаемые в тексте.

Таблица 29 — Положения максимумов основных полос поглощения в спектрах порошков коммерческих наноалмазов

Диапазон, см ⁻¹	RUDDM (1)	RUDDM (2)	RUDDM (3)	RUDDM нефр.	RDDM	UDD-Alit	UDD- NanoGroup	SDND	WND	G	G01	G02
3800– 3000	3690 3407	3691 3417	3743 3402	3383	3423	3747 3362	3394	3417	3399	3749 3406	3415	3391
3000– 2800						2959 2933				2960 2936		
1800– 1500	1756 1635	1756 1635	1750 1634	1754 1635	1771 1630	1750 1635	1755 1632	1779 1637	1791 1630	1725 1629	1726 1630	1729 1630
1500–800	1373 1267 1103	1368 1260 1187	1368 1261 1190	1370 1268 1113	1442 1292	1419 1257 1125 1089 988	1383 1323 1254 1149 1123 1095	1429 1250 1114	1256 1256 1127	1321 1247	1243 1151	1244 1104 932
800–650		643			694				679	828	678	

Таблица 30 — Положения максимумов основных полос поглощения в спектрах порошков коммерческих наноалмазов

Диапазон, см ⁻¹	G01P	NanoAmando 2009	NanoAmando 2012	УДА- ТАН	УДА- СП	УДАГ	УДА-С	УДА-С- ГО	УДА-СП	УДА- ГО-СП	УДА- ГО-СП- М1	УДА- ГО-СП- М2
3800-3000		3684	3682		3693				3679		3687	3691
		3390	3376	3405	3388		3387	3410	3381	3398	3389	3408
3000-2800		2941	2951					2963	2974		2941	2943
		2651	2649					2926	2930		2876	2878
2800-1800											2650	2664
1800-1500		1717	1716	1742	1737		1749	1736	1743	1741		
		1634	1630	1634	1632		1627	1628	1636	1635	1639	1641
				1559	1561				1561	1560		
1500-800		1459	1461								1466	1461
											1391	1395
		1323	1321	1327	1329		1336		1325	1323	1328	1327
		1266	1263	1261			1251	1252	1257	1256		1251
		1125	1099	1125	1128		1110	1112	1091	1117	1090	1084
					1048				948		972	
800-650		755					829				836	836
									756			

- *Область 3000–2800 см⁻¹*. В этой области лишь у некоторых образцов проявляются небольшие пики с частотами 2960 и 2930 см⁻¹. Это характерные частоты валентных колебаний СН_x, но сказать, образуют ли они углеводородные фрагменты или нет, нельзя. Отметим, что эти колебания присутствуют в спектрах только некоторых наноалмазов, что объяснить затруднительно.
- *Область 2800–1800 см⁻¹*. В этом диапазоне у образцов УДА-ГО-СП-М1 и УДА-ГО-СП-М1 проявляется очень слабая полоса около 2655 см⁻¹ (она практически незаметна в том масштабе, который использован для построения рис. 33–35, но заметна при его увеличении). Некоторые образцы также имеют еще более слабый сигнал на этих частотах, максимум которого уже трудноопределим. В области 2400–2300 практически всегда (при любых измерениях любых образцов на воздухе) проявляется полоса атмосферного СО₂, которая может выглядеть как пик и как провал, в зависимости от увеличения или уменьшения содержания СО₂ в атмосфере рядом с прибором относительно того, которое было в момент съемки базовой линии. Это артефакт, не имеющий отношения к образцу и который принято со спектров принудительно удалять, что и было сделано. Рядом расположена область поглощения самого алмазного кристалла НПВО 2300–1900 см⁻¹, вследствие чего при съемке слабопоглощающих образцов в этой области возникает относительно сильный шум, который также является артефактом, не имеющим отношения к образцам и который должен быть нивелирован. Как показали предварительные исследования с помощью приставки диффузного отражения, в указанной области нет никаких полос, поэтому измерение на алмазной приставке НПВО не приводит к потере информации о наноалмазах. В целом, отсутствие полос поглощения в диапазоне 2600–1900 см⁻¹, связанных с колебаниями собственно кристаллической решетки алмаза (см. рис. 2) примечательно. Вероятно, это связано с тем, что излучение полностью поглощается поверхностными группами и не достигает алмазного ядра.
- *Область 1800–1500 см⁻¹*. В этом диапазоне присутствуют две или иногда три полосы, причем общий вид спектра в этой области, как можно видеть, сравнивая все спектры, довольно специфичен для наноалмазов. В спектрах всех наноалмазов присутствует полоса с максимумом в области 1720–1790 см⁻¹. Обычно этот характерный пик относят к валентным колебаниям карбонильной С=О группы, однако карбонильный фрагмент входит в состав карбоксильных, сложноэфирных, кетонных и альдегидных групп. Вторая линия полоса довольно узкая, почти симметричная, с максимумом (1632 ± 2) см⁻¹, причем его положение очень стабильно, намного стабильнее, чем у любой другой полосы. Этот пик также характерен и его можно уверенно отнести к деформационным

колебаниям ОН-группы. В спектрах части наноалмазов присутствует третья полоса с максимумом $(1560 \pm 2) \text{ см}^{-1}$.

- *Область $1500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$* , т.н. «область отпечатков пальцев». В этом диапазоне присутствуют множество разных полос, которые распределить в несколько групп, как это сделано в таблицах 29 и 30. Среди этих групп наиболее часто встречаются колебания в районе 1260 и 1120 см^{-1} . В целом, это наиболее богатая информацией, но и наиболее сложная для расшифровки область, причем видно, что ее вид как по положению, так и по относительной интенсивности полос сильнее остальных частей спектра варьируется у разных марок наноалмазов.
- *Область $800\text{--}650 \text{ см}^{-1}$* . В этом диапазоне проявляются только отдельные слабые полосы в спектрах некоторых образцов. Тем не менее, как показано ниже, изменения в этой области могут дать существенную информацию для правильной расшифровки всего спектра.

В целом область и вид спектра в средней ИК области согласуется с имеющимися данными. Однако ИК-спектр фактически уникален для каждого образца, при этом различия между образцами одной марки, произведенными в разное время (см. спектры RUDDM и NanoAmando), существенно меньше различий между разными марками. Тем не менее, последний тезис требует отдельной проверки на существенно большей выборке образцов одной марки с разным временем производства. На основании проведенных исследований (см. ниже) и литературных данных, можно выделить следующие функциональные группы на поверхности наноалмазов (табл. 31).

Таблица 31. Функциональные группы на поверхности исследованных наноалмазов

Частота поглощения, см^{-1}	Вид колебаний
3690	Валентные колебания свободных (неассоциированные) ОН групп
3400–3420	Валентные колебания адсорбированной воды и ОН групп на поверхности алмаза
2953	Валентные колебания алкильных групп (CH , CH_2 , CH_3)
1720–1790	Валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в составе любых групп
1635	Деформационные колебания адсорбированной воды и ОН групп на поверхности алмаза
1560	Идентификация затруднительна
1430, 1320–1370	Деформационные колебания $\text{C}-\text{O}^-$ в диссоциированной карбоксильной группе
1260–1270	Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в эпоксидах
1100–1110	Деформационные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ *
472	Деформационные колебания $\text{C}=\text{O}$ *

*более подробно про особенности идентификации этих полос см. ниже.

Таким образом, можно с высокой долей уверенности сказать, что ИК-спектроскопия в среднем ИК-диапазоне даже без расшифровки может служить простым, эффективным и, главное, надежным, методом характеристики различных марок наноалмазов и методом подтверждения подлинности подобно тому, как это делается в случае лекарственных средств. Вместе с этим, для получения информации о качественном (и, затем, количественном) составе функциональных групп на поверхности наноалмазных частиц, требуется расшифровка спектра. В ситуации отсутствия баз данных и надежных образцов сравнения (не говоря уже об аттестованных) мы считаем перспективным проводить различные контролируемые физические и химические воздействия на наноалмазы с последующим сопоставлением ИК спектров образцов.

5.3. Изменение ИК-спектров наноалмазов при высушивании

Для подтверждения природы полос поглощения с максимумами $(3405 \pm 20) \text{ см}^{-1}$ и $(1632 \pm 2) \text{ см}^{-1}$, а также для выяснения характера изменения ИК-спектра (а значит, и поверхности наноалмазов) при нагреве наноалмазов до температуры кипения воды провели эксперимент по нагреву геля, приготовленного из образца RUDDM (1) с одновременной регистрацией спектров как описано в методике 28. Мы предположили, что если оба пика (и какие-либо еще пики) относятся к колебанию адсорбированной воды, то при нагревании они должны уменьшаться и исчезнуть при полном удалении воды.

На рис. 36 и 37 представлены спектры образца при его высушивании. Из рис. 36 видно, что спектр исходного геля, помещенного на кристалл, не полностью соответствует спектру чистой воды. В рассматриваемой области вода имеет 2 интенсивные полосы поглощения с максимумами при 3306 и 1637 см^{-1} , а гель наноалмазов — при 3379 и 1634 см^{-1} . При этом максимумы соответствующих пиков сухих RUDDM (1) составляют 3400 и 1636 см^{-1} . Динамика изменения положения максимумов отражена в таблице таблица 32, из которой видно, что пик 1 в RUDDM (1) смещен в коротковолновую сторону более, чем на 100 см^{-1} . Из таблиц 29 и 30 видно, что такое смещение имеет место для всех образцов наноалмазов. Смещение можно объяснить адсорбцией воды на поверхность наноалмазов, что приводит к частичной ее иммобилизации и требуется большая энергия для возбуждения колебаний.

Таблица 32 — Изменение положения максимумов полос поглощения воды в геле наноалмазов при его высушивании

№ пика	Вода	Гель RUDDM (1)						
		0 мин	6 мин	7 мин	12 мин	13 мин	13.5 мин	70 мин
1	3306	3379	3428	3429	3438	3437	3439	3357*
3	1637	1634	1635	1635	1634	1634	1634	1636.

* при высушивании после 13.5 мин. пик 1 резко уменьшается и погрешность определения положения его максимума существенно возрастает.

Кроме того, структура первого пика геля нанодiamondов сложнее, чем соответствующего пика воды, что говорит о наличии различных по энергии водородных связей между поверхностными группами водой. Однако подробное исследование данного явления выходило за рамки работы. Тем не менее, при высыхании интенсивность пика 1 уменьшается практически до 0, а пик 3 хоть и уменьшается, но все же остается достаточно заметным. После 70 минут прогрева при 105°C можно предполагать отсутствие воды на поверхности нанодiamondного порошка (что косвенным образом подтверждает неизменность спектров в интервале от 15 до 70 минут). Значит, оставшиеся пики соответствуют водородным связям и колебаниям связанных ОН групп. Отметим, что интенсивность пика 2 при высыхании практически не меняется, а интенсивность полос в диапазоне 1500 – 800 см⁻¹ изменяется слабо, что неудивительно, поскольку эти максимумы не связаны с ОН-группами и водородной связью. В области 1000–400 см⁻¹ на рис. 37 наблюдается уменьшение интенсивности поглощения, что, опять же, связано с удалением адсорбированной воды, поглощение которой в данной области, как видно из рис. 36, очень велико.

5.4. Модификация поверхности нанодiamondов

5.4.1. Воздействие кислот

Поскольку ряд функциональных групп (альдегиды, амиды, сложные эфиры, амины и т.д.), присутствие которых потенциально следует из наблюдаемых спектров, невозможно после некоторых видов химической обработки, мы подвергли нанодiamondы воздействию различных кислот (как окислителей, так и восстановителей) и оснований. В качестве образца для испытаний мы выбрали нанодiamond марки RUDDM ввиду его прекрасной способности образовывать коллоидные растворы и, вместе с тем, наибольшей для нас доступности (изложенные ниже эксперименты требовали суммарно относительно большого количества материала).

Предварительно необходимо было выяснить, не подвергается ли образец гидролизу под действием воды. Для этого RUDDM (1) подвергли обработке кипящей водой в течение 4 ч как описано в методике 20. Спектр образца до и после обработки представлен на рис. 38. Из него видно, что никаких изменений в образце RUDDM (1) в результате длительного воздействия кипящей воды не происходит. Впрочем, этот результат был ожидаем, так как во время промышленной очистки нанодiamondы подвергаются воздействию гораздо более сильных реагентов. Однако данный эксперимент целесообразен с методической точки зрения, поскольку представляет собой фактически контрольный опыт.

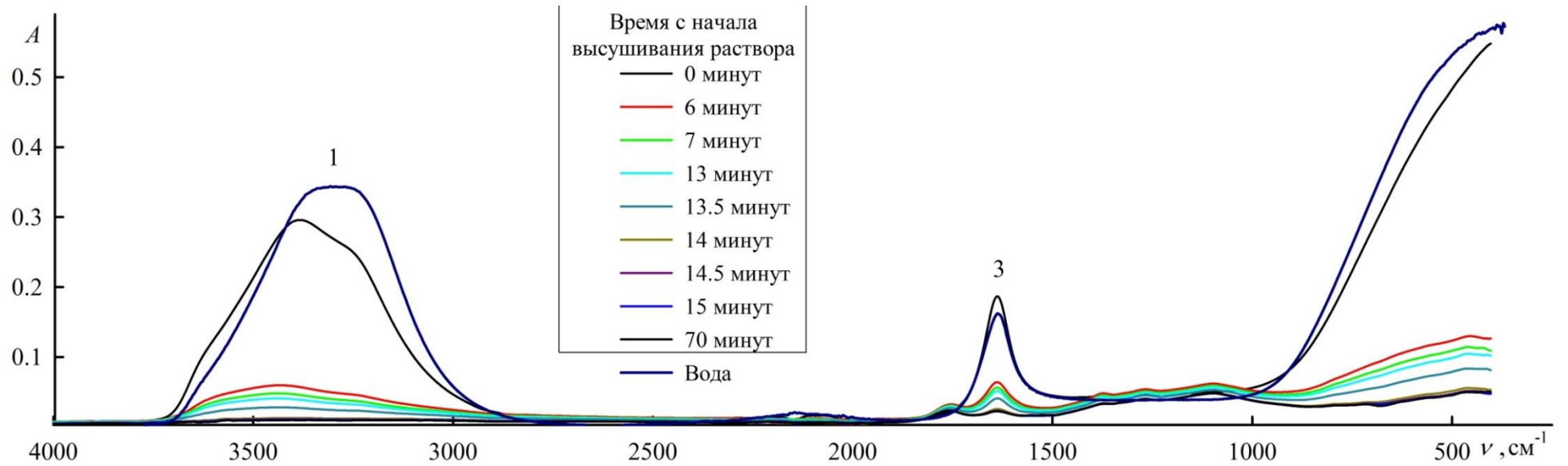


Рис. 36. Изменение спектров поглощения в ИК-области нанодIAMONDS RUDDM (1) при высыхании геля на нагретом до 105°C кристалле приставки НПВО с непрерывной регистрацией спектров.

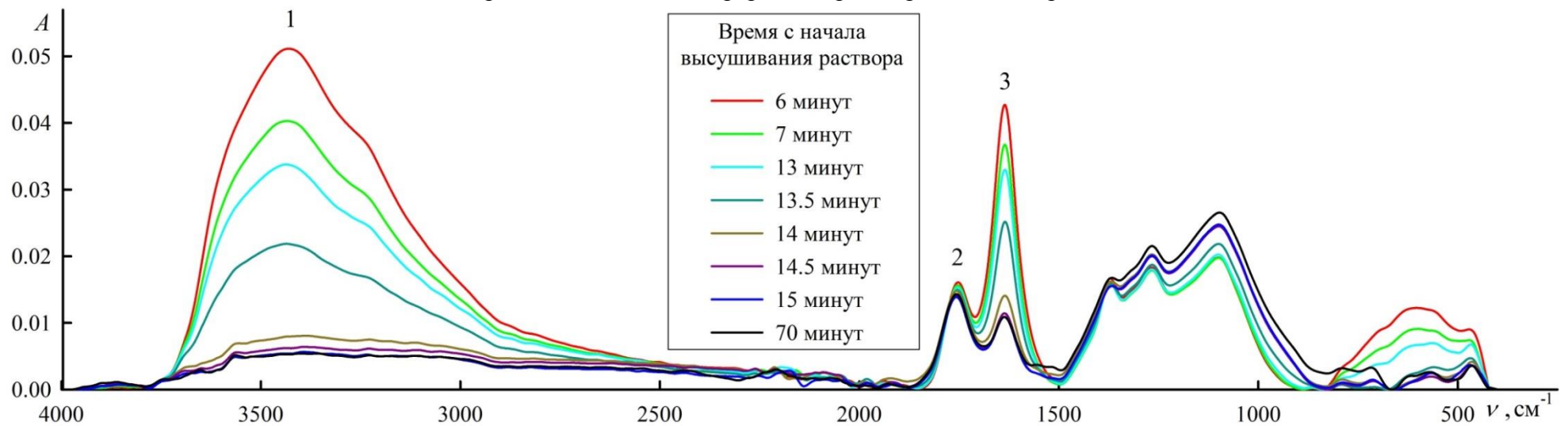


Рис. 37. Те же спектры (см. рис. 36), но без спектра воды и исходного геля и после коррекции базовой линии (см. Методика 27) аналогичной выполненной для спектров поглощения исходных нанодIAMONDS.

Далее мы подвергли RUDDM (1) воздействию горячих кислот и их смесей различного по длительности воздействия и составу кислотной смеси. Для наглядности все варьированные условия для образцов RUDDM описаны в таблице 33. Обработку нанодiamondов проводили как описано в методике 20. В результате после высушивания получили ряд модифицированных образцов, спектры которых представлены на рис. 38. В табл. 34 представлены частоты максимумов основных полос поглощения исходного и модифицированных образцов.

Таблица 33 — Условия кислотной обработки нанодiamondов.

Нанодiamondы	Кислота	Время обработки	Температура обработки
Индивидуальные кислоты			
RUDDM (1)	HCl	4 часа	108–110
RUDDM (1)	HNO ₃	4 часа	120
RUDDM (1)	HClO ₄	4 часа	
RUDDM (1)	H ₂ SO ₄	4 часа	
RUDDM (2)	HCl	4 часа, 1 сут, 5 сут, 7 сут, 11 сут	
RUDDM (2)	HBr	4 часа, 1 сут, 5 сут, 7 сут, 11 сут	120–125
RUDDM (2)	HI	4 часа, 1 сут, 5 сут, 7 сут, 11 сут	99–100
RUDDM (2)	H ₂ SO ₄	4 часа, 1 сут, 5 сут, 7 сут, 11 сут	340–360
RUDDM (2)	HClO ₄	1 сут, 4 сут, 7 сут, 14 сут, 21 сут, 31 сут	200–210
Смеси кислот			
RUDDM (1)	HCl+HNO ₃	4 часа	110–112
RUDDM (1)	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HClO ₄ (+ K ₂ Cr ₂ O ₇)	2 сут, 7 сут.	240–250
УДА-ГО-СП	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HClO ₄ (+ K ₂ Cr ₂ O ₇ + KMnO ₄)	1 сут, 5 сут, 7сут	240–250

Из спектров и таблицы видно, что под воздействием различных кислот образцы подвергаются одинаковым изменениям, а именно:

- Под воздействием любых кислот пик 1368 см⁻¹ исчезает. При этом также наблюдается изменение важного макросвойства некоторых нанодiamondов: они становятся совершенно нерастворимы (неспособны образовывать коллоидные растворы) в воде², причем воздействие ультразвука в течение нескольких часов также не приводит к образованию коллоидных растворов. Однако, в некоторых случаях после многократных промывок деионизированной водой удавалось восстановить эту способность.

² Подробнее об исследованиях способности исходных нанодiamondов образовывать коллоидные растворы см. главу 4.

- Сильно снижается интенсивность полосы в области $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и заметно уменьшается интенсивность пика 1634 см^{-1} . Это, особенно в совокупности со значительным снижением гидрофильности, можно объяснить уменьшением количества воды на поверхности алмазного порошка. С другой стороны, положение полосы 1634 см^{-1} не меняется под действием HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , и наблюдается слабое смещение (9 см^{-1}) в длинноволновую область.
- Под воздействием концентрированных окисляющих кислот (HNO_3 , и, особенно, HClO_4) полоса 1756 см^{-1} смещается в коротковолновую область, причем действие HNO_3 проявляется слабо (смещение на 13 см^{-1}), а действие HClO_4 — сильно (смещение на 53 см^{-1} для смеси с катализатором³ и 64 см^{-1} для смеси с катализатором), что приводит к практически полному разделению пиков 2 и 3. Воздействие HClO_4 как с катализатором, так и без него, заметно увеличивает интенсивность этого пика.
- Под воздействием неокисляющих кислот (H_2SO_4 и HCl , HBr , HI), а также смеси HNO_3 и HCl (~1:3) смещение пика 1756 см^{-1} очень слабое (не более 8 см^{-1}) и изменения его интенсивности практически не наблюдается.
- Под воздействием HClO_4 без катализатора наблюдается рост интенсивностей пиков 1267 см^{-1} и 1103 см^{-1} и 6, остальные кислоты на них практически не влияют.

Таким образом, поверхность наноалмазов RUDDM подвергается спектрально заметным изменениям только в очень жестких условиях. С другой стороны, любые кислоты приводят к сильному изменению их способности образовывать коллоидные растворы.

Обработка сильными кислотами должна приводить к гидролизу сложноэфирных групп, а обработка кислотами-окислителями — к окислению альдегидной. Таким образом, логично предположить, что могут остаться лишь группы терминального окисления — карбонильная и кетонная. Как мы видели ранее, OH-группа также не исчезает полностью, значит, она присутствует не только как компонент адсорбированной воды, но и самостоятельно: либо в виде OH, где кислород связан с C алмазной поверхности, либо в виде OH в составе карбоксильной группы.

³ О выборе катализатора будет сказано далее

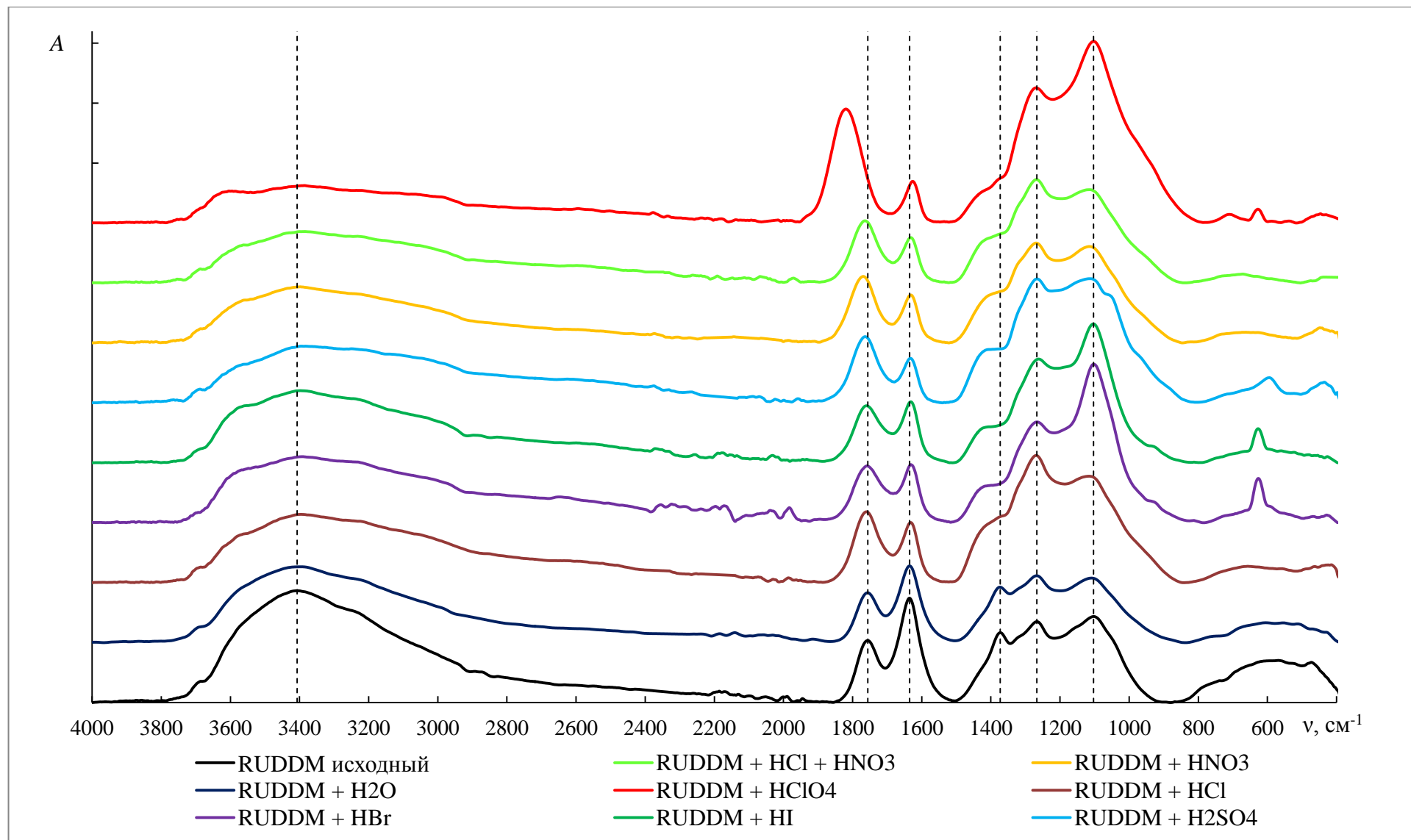


Рис. 38. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) порошков наноалмазов RUDDM (1) после обработки водой и кислотами по методике Методика 20 в течение 4 часов. Пунктиром отмечена частота, соответствующая основным полосам исходного порошка RUDDM (1).

Таблица 34. Положения максимумов основных полос поглощения в спектрах наноалмазов RUDDM (1) до и после обработки различными кислотами при кипячении

Исходные RUDDM (1)	RUDDM (1) после воздействия								
	H ₂ O	HCl	HBr	HI	HNO ₃	HCl + HNO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄ + кат.	HClO ₄
3407	3396	3396	3392	3397	3397	3385	3395	3422	3385
1756	1757	1760	1758	1760	1769	1764	1764	1809	1820
1635	1635	1632	1632	1632	1631	1631	1633	1629	1626
1373	1374	–	–	–	–	–	–	–	–
1267	1267	1269	1266	1261	1269	1268	1267	1271	1269
1103	1109	1117	1103	1103	1115	1115	1113	1124	1103
–	–	–	626	626	–	–	–	–	624

Красным цветом отмечены наиболее сильные отличия в спектрах.

Далее получили более выраженные измерения поверхности, для чего воздействовали на RUDDM (1) и УДА-ГО-СП смесью кислот (см. методики 20 и 23). Наноалмазы УДА-ГО-СП выбраны для этого эксперимента так как их спектральные свойства отличаются от RUDDM и также относительно доступны. Смесью кислот № 1 состояла из HCl, HNO₃, HClO₄ и H₂SO₄ (1:1:2:2 по объемам). Такой выбор кислот обусловлен тем, что наилучшие с точки зрения растворимости и размеров образуемых кластеров наноалмазы SDND изготавливают методом химического дезинтегрирования, причем на первой стадии обработку ведут именно такой по качественному составу смесью [164] (точный количественный состав является коммерческой тайной). В этой же работе указано, что к смеси добавляют катализатор (какой именно по той же причине не уточняется).

Основная задача такой смеси — окислить все возможные углеродные связи, при этом главным окислителем, видимо, выступает хлорная кислота. Известно [100], что в аналитической химии хлорную кислоту используют для разложения наиболее трудных образцов, в частности, антрацена, представляющего собой почти чистый углерод. Для его разложения применяют смесь HClO₄ с HF, HNO₃ с добавлением нескольких капель Br₂. В качестве катализаторов при окислении HClO₄ используют соли переходных металлов. В частности, при разложении антрацена используют смесь KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ в равных долях (по 30 мг каждой соли на 1 г антрацена). Органические вещества очень бурно, иногда со взрывом реагируют с концентрированной хлорной кислотой, еще больше реакция ускоряется при добавлении катализаторов. Поэтому в окислительную смесь для разложения антрацена добавляют HNO₃, которая, во-первых, разбавляет смесь, во-вторых, первой реагирует с легко окисляемыми веществами, что в совокупности исключает опасность взрыва при проведении вскрытия. Плавиковая кислота связывает силикаты, в малых количествах присутствующие в угле. Бром играет роль дополнительного окислителя.

Исходя из существующих данных, мы использовали для окисления наноалмазов именно смесь KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в качестве катализатора. Этими же рассуждениями мы руководствовались при выборе катализатора при обработке наноалмазов чистой концентрированной HClO_4 . Результаты обработки наноалмазов RUDDM (1) в течение 30 ч представлены на рис. 39, а результаты обработки УДА-ГО-СП в течение 2 и 7 сут. — на рис. 40. Численные характеристики основных полос поглощения модифицированного УДА-ГО-СП даны в таблице 36. Подчеркнем, что абсолютные значения оптических плотностей, приведенные в таблицах для различных полос поглощения, хорошо воспроизводятся при много кратных измерениях и показывают значимое отличие между образцами.

С другой стороны, с химической точки зрения использование смеси HCl , HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 для окисления представляется несколько странным, т.к. здесь одновременно присутствуют соляная и хлорная кислоты, которые реагируют друг с другом с выделением хлора, что мы и наблюдали. Возможно, в данном случае используются окислительные свойства атомарного хлора в момент выделения, но для того, чтобы полноценно использовать выделяющийся хлор нужно точно подобрать условия, что выходило за рамки данного исследования. Поэтому, учитывая это обстоятельство, мы использовали смесь, состоящую только из окислителей (HNO_3 и HClO_4) и нейтральной H_2SO_4 , увеличивающей кислотность и температуру кипения, а также связывающей воду. От KMnO_4 , разлагающегося с выделением нерастворимого MnO_2 , мы также решили отказаться. Так выбрана смесь кислот № 2 с катализатором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которую мы использовали для окисления RUDDM (1). Результаты обработки RUDDM (1) в течение 5 сут. представлены на рис. 39, численные характеристики основных полос поглощения — в табл. 35.

Таблица 35. Положения максимумов и интенсивности основных полос поглощения в спектрах наноалмазов RUDDM (1) до и после обработки смесью кислот при кипячении по методикам (1–30 ч) и 23 (5 сут)

№ пика	Исходные RUDDM (1)		RUDDM (1) после воздействия смеси кислот							
			1 ч		5 ч		30 ч		5 сут.	
	ν , см^{-1}	I , $\times 100$	ν , см^{-1}	A , $\times 100$	ν , см^{-1}	A , $\times 100$	ν , см^{-1}	A , $\times 100$	ν , см^{-1}	A , $\times 100$
1	3407	1.866	3395	1.085	3396	1.122	3395	0.855	3373	1.119
2	1756	1.035	1766	1.253	1768	1.386	1776	1.350	1791	1.844
3	1635	1.741	1632	0.933	1632	1.022	1630	0.810	1630	0.921
4'	–	–	–	–	–	–	–	–	1411	0.796
4	1373	1.166	–	–	–	–	–	–	–	–
5	1267	1.350	1260	2.170	1260	2.317	1255	2.317	1261	2.729
6	1103	1.435	1107	2.221	1112	2.306	1121	2.561	1111	3.825

Красным цветом отмечены наиболее значительные отличия в спектрах

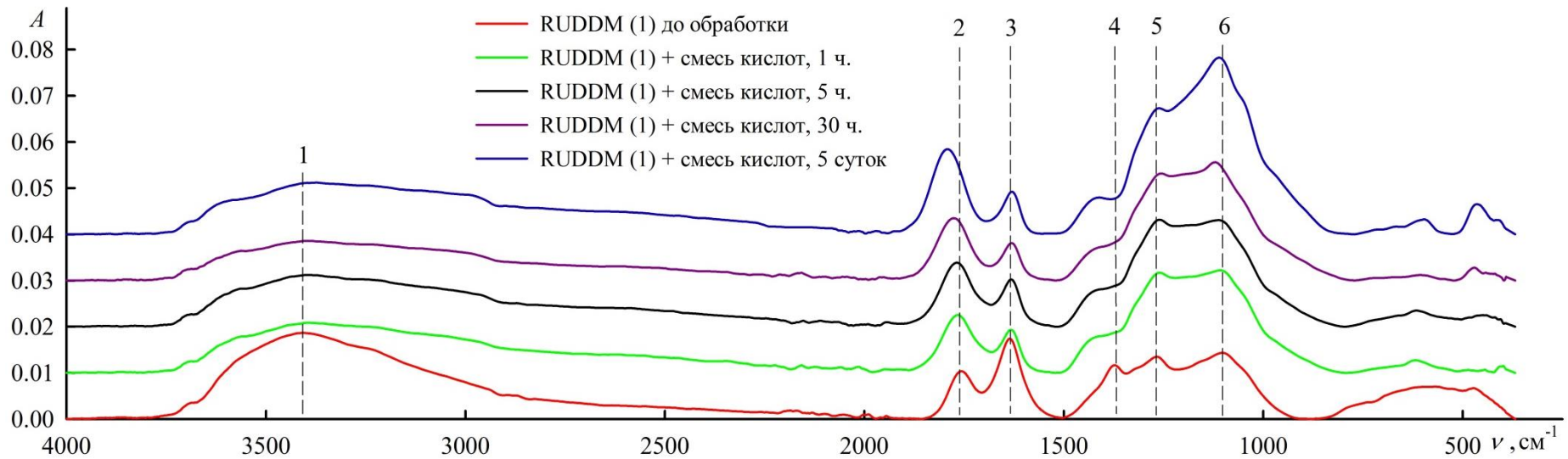


Рис. 39. Изменение спектров поглощения в ИК-области наноалмазов RUDDM (1) при обработке смесью кислот по методикам 22 (1–30 ч) и 23 (5 сут).

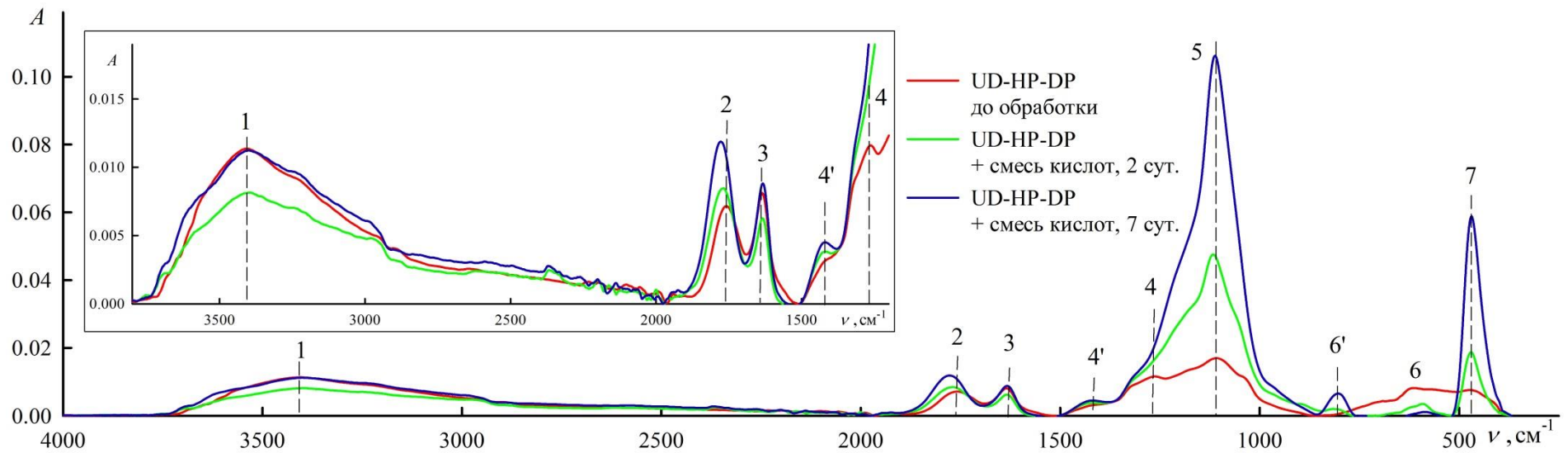


Рис. 40. Изменение спектров поглощения в ИК-области наноалмазов УДА-ГО-СП («UD-HP-DP») при обработке смесью кислот по методике 22. На врезке показан в увеличенном виде участок спектра в области $3800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$

Таблица 36. Положения максимумов и интенсивности основных полос поглощения в спектрах наноалмазов УДА-ГО-СП до и после обработки смесью кислот при кипячении по методике 22

№ пика	Исходные УДА-ГО-СП		УДА-ГО-СП после воздействия смеси кислот			
	ν , см^{-1}	A, $\times 100$	2 сут.		7 сут.	
			ν , см^{-1}	A, $\times 100$	ν , см^{-1}	A, $\times 100$
1	3405	1.136	3395	0.815	3400	1.124
2	1759	0.715	1769	0.846	1777	1.188
3	1635	0.81	1634	0.626	1633	0.882
4'	–	–	1419	0.382	1420	0.449
4	1262	1.16	–	–	–	–
5	1109	1.701	1116	4.760	1112	10.617
6'			815	0.204	803	0.658
6	613	0.819	592	0.354	585	0.116
7	472	0.761	470	1.875	469	5.882

Красным цветом отмечены наиболее значительные увеличения интенсивностей пиков, фиолетовым — наиболее значительное уменьшение интенсивности.

Подчеркнем, что абсолютные значения оптических плотностей, приведенные в таблицах для различных полос поглощения, хорошо воспроизводятся при многократных измерениях и показывают значимое отличие между образцами.

Из таблиц и спектров видно, что во всех случаях наиболее значительному изменению подвергается полоса поглощения с максимумом $(1105 \pm 5) \text{ см}^{-1}$. В случае УДА-ГО-СП, особенно сильно подвергшемуся изменениям, 6-ти кратное увеличение интенсивности полосы 5 сопровождается симбатным изменением интенсивности полосы 7 $(470 \pm 2) \text{ см}^{-1}$ в 7.6 раз. Эта полоса, хотя и гораздо более слабая, наблюдается и в спектрах RUDDM (1) после 5 сут. обработки. Также отметим, что в спектрах наноалмазов SDND (рис. 34), про которые достоверно известно, что они подвергаются длительному воздействию сильных кислот, пики 1779 и 1114 см^{-1} имеют значительно большую относительную высоту, чем в спектрах других марок.

Резюмируя описанные эксперименты, можно утверждать, что наблюдается существенное изменение качества и количества функциональных групп на поверхности, хоть и протекающее довольно медленно. Симбатные изменения интенсивностей полос позволяют с высокой долей вероятности предположить, что образуется одна группа. Однако связей, имеющих колебания только в указанных областях, весьма немного. Ряд авторов [88, 107, 110, 112, 208] утверждает, что в подобных условиях образуется C–O–C связь простых эфиров, которая, действительно имеет интенсивную полосу поглощения в области 1100 см^{-1} . Другие авторы предполагают образование циклической ангидридной группировки, в которой, действительно, полоса 1100 см^{-1} относится к колебаниям C–O–C связи, а 470 см^{-1} — C=O, причем последняя обе полосы

характерны для этих групп. Однако возникает вопрос, насколько возможно с химической точки зрения образование подобных группировок в условиях жидкофазного окисления в водной среде.

В результате на следующем этапе работы мы решили получить достаточно большое количество модифицированного образца, с преобладанием какой-то из указанных групп. Такую модификацию провели в условиях длительного кипячения с использованием хлорной кислоты, которая, как показали предыдущие эксперименты, приводит к наибольшим изменениям. Обработку проводили по методике 21 с промежуточным отбором, промыванием и характеристикой фракций непрерывно в течение 31 суток. Столь большая длительность эксперимента объясняется, во-первых, тем, что изменения поверхности, приводящее к существенным изменениям в спектрах, происходят весьма медленно, а во-вторых, необходимостью достигнуть точки, когда эти изменения прекратятся. Спектры полученных образцов представлены на рис. 41 – 42, положения максимумов интенсивности — в таблице 37.

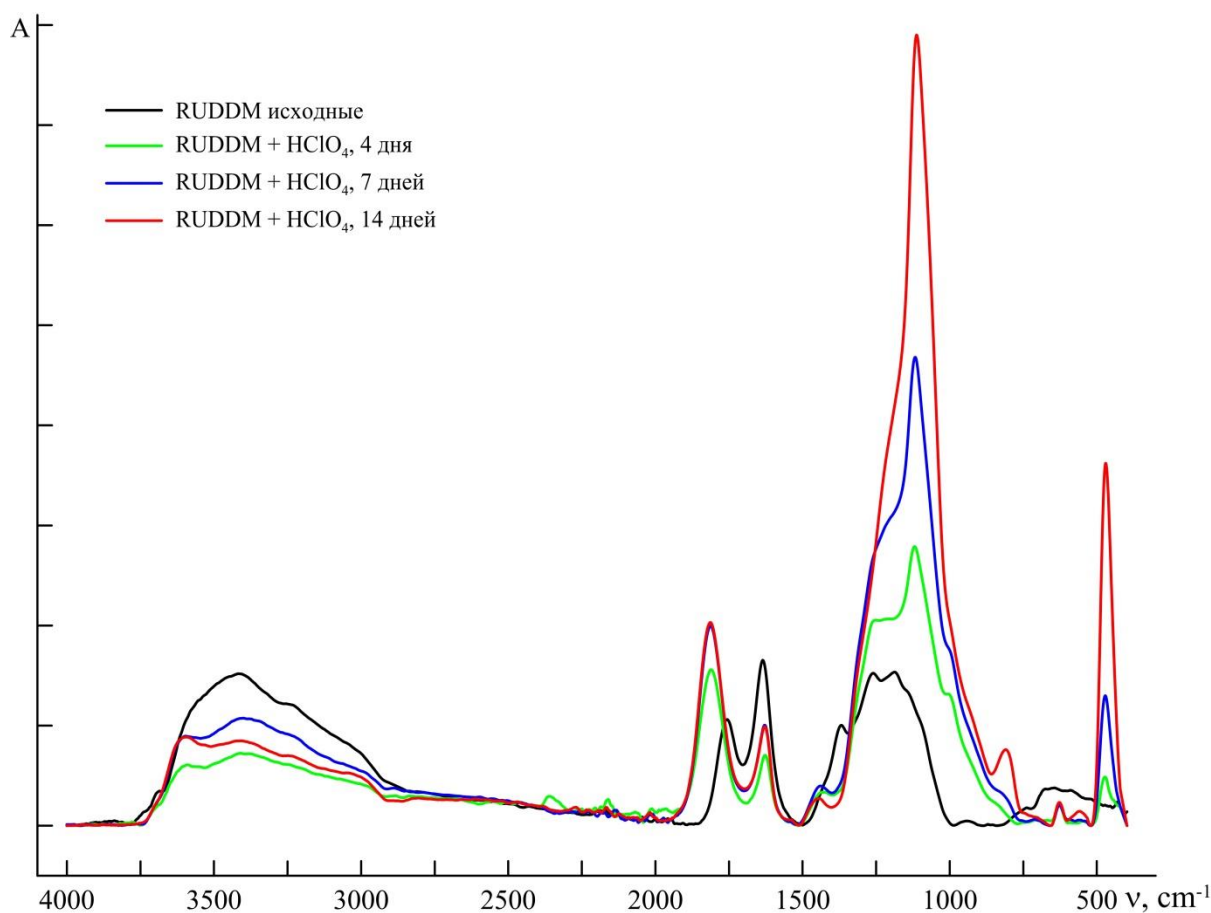


Рис. 41. Изменение спектров поглощения в средней ИК области ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) порошков наноалмазов RUDDM (2) после длительной обработки HClO_4 по методике 21.

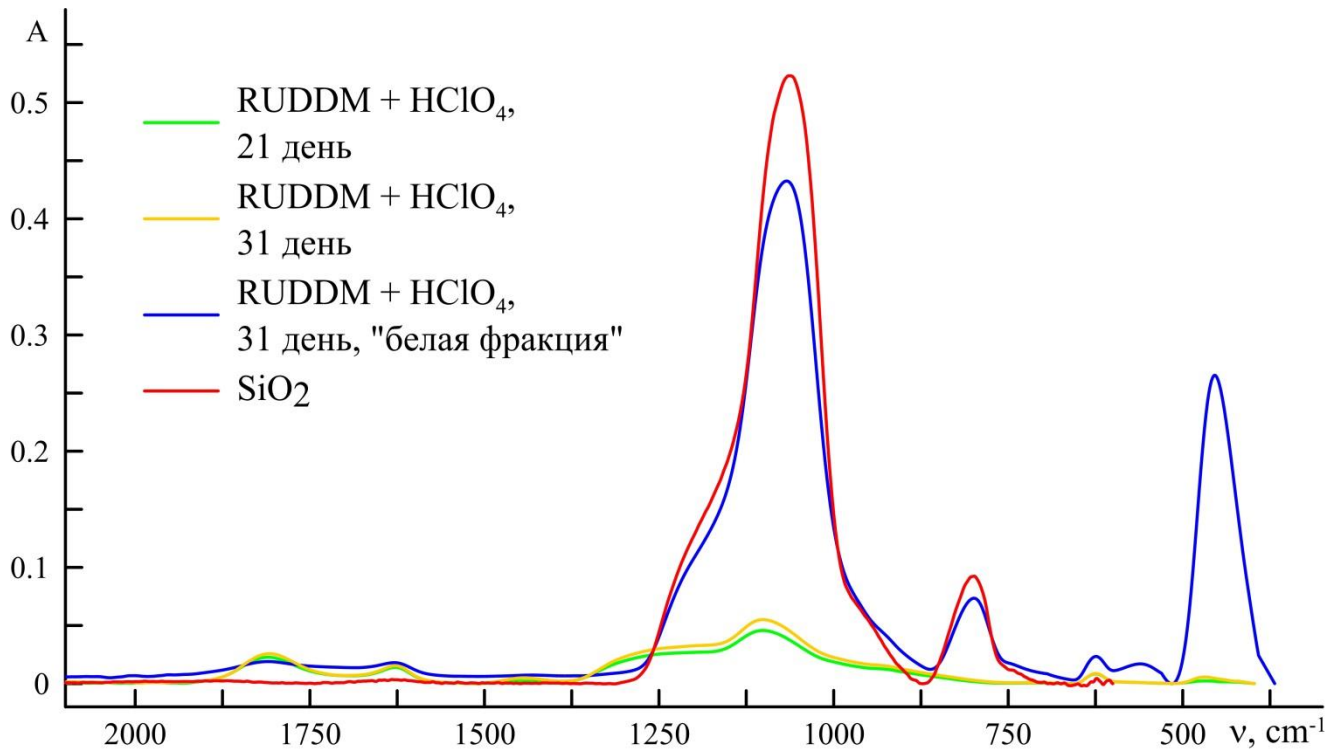


Рис. 42. Изменение спектров поглощения в средней ИК области ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) порошков наноалмазов RUDDM (2) после длительной обработки HClO_4 по методике 21.

Таблица 37. Положения максимумов основных полос поглощения в спектрах наноалмазов RUDDM (2) до и на разных этапах длительной обработки хлорной кислотой при кипячении

Исходные RUDDM (2)	Время обработки RUDDM (2) HClO_4						SiO_2
	4 сут	7 сут	14 сут	21 сут	31 сут	31 сут, «белая фракция»	
3690							
	3591	3596	3595	3581	3574	3530	
3407	3410	3401	3411	3382	3416		
1756	1811	1813	1813	1808	1810	1809	
1635	1627	1628	1628	1628	1627	1629	
	1436	1439	1446	1443			
1373							
1267	1255	постепенное «растягивание» пика					
1103	1119	1117	1112	1101	1101	1067	1064
			809	805	804	799	799
	628	627	627	625	625	624	
568			558			561	
	472	471	470	469	465	454	

Хорошо заметно, что обработка приводит к значительному росту поглощения на трех частотах: 1067 , 800 и 450 см^{-1} , который, тем не менее, ограничивается существенным специфическим физико-химическим изменением образца, о котором сказано подробно ниже. Кроме этого, заметно уже известное смещение полосы 1756 см^{-1} в коротковолновую область. Однако после 4 сут. обработки положение этой полосы уже практически не меняется

(небольшие отличия представляют собой вполне допустимую для ИК-НПВО спектроскопии флуктуацию, обусловленную инструментальными и математическими погрешностями, а также погрешностями обработки). Если сравнить полученное значение положения максимума с таковым для 4 ч обработки (таблица 34), то видно, что все изменения заканчиваются уже как максимум через 4 ч. Прочие же спектральные изменения слабо выражены и не отличаются от уже обсужденных выше.

Помимо спектральных различий, следует отметить интересный факт изменения макроскопических свойств образца наноалмазов, полученных в конце обработки. После многократного промывания деионизированной водой он образовал коллоидный раствор (такое поведение вполне нормально), однако практически сразу из этого раствора начал выпадать осадок белого цвета. После центрифугирования при скорости 4000 об/мин, отделения осадка от надосадочной жидкости и его ресуспендирования получили суспензию, фотография которой для наглядности приведена на рис. 43 (для сравнения рядом представлена фотография надосадочной жидкости). Отмечено, что полученная суспензия осадка седиментационно нестабильна, в отличие от надосадочной жидкости. Этот осадок, который мы условно обозначили как «белая фракция», высушили и исследовали при помощи ИК-спектроскопии вместе с остальными фракциями. ИК-спектр (RUDDM + HClO₄, 31 день, «белая фракция») приведен на рис. 42 вместе со спектром чистого SiO₂, который наиболее близок к спектру образца.



Рис. 43. Промытые и разделенные на две фракции наноалмазы RUDDM (2) после 31 суток обработки HClO₄ по методике 21. Слева — суспензия белого нерастворимого осадка, осевшего при отстаивании («белая фракция»), справа — оставшийся седиментационно-устойчивый коллоидный раствор наноалмазов.

Таким образом, мы выдвинули гипотезу о том, что в результате обработки наноалмазов кислотой в стекле, последнее постепенно разрушается, а вымытый SiO_2 осаждается на поверхности наноалмазов. Сравнение спектров осадка и чистого SiO_2 со спектрами остальных образцов довольно ясно указывает на то, что в процессе обработки SiO_2 постепенно накапливается на поверхности, до тех пор, пока его не становится настолько много, что он приводит к резкому изменению коллоидных и оптических свойств наноалмазов (на фотографиях ясно видно различие в цвете между суспензией и коллоидным раствором).

Для подтверждения этой гипотезы мы зарегистрировали спектры рентгеновской дифракции исходного RUDDM, осадка, надосадочной жидкости и оксида кремния. Из дифрактограммы белой фракции (см. рис. 44) видно, что она представляет собой смесь наноалмазов и оксида кремния, в то время как SiO_2 в надосадочной жидкости присутствует в небольшом количестве (очень слабый рефлекс в области 21.1°). В исходных наноалмазах рефлекса SiO_2 не наблюдается. Кроме того, относительная интенсивность рефлексов фазы оксида кремния сопоставима с рефлексами наноалмазов, что говорит о значительном содержании SiO_2 .

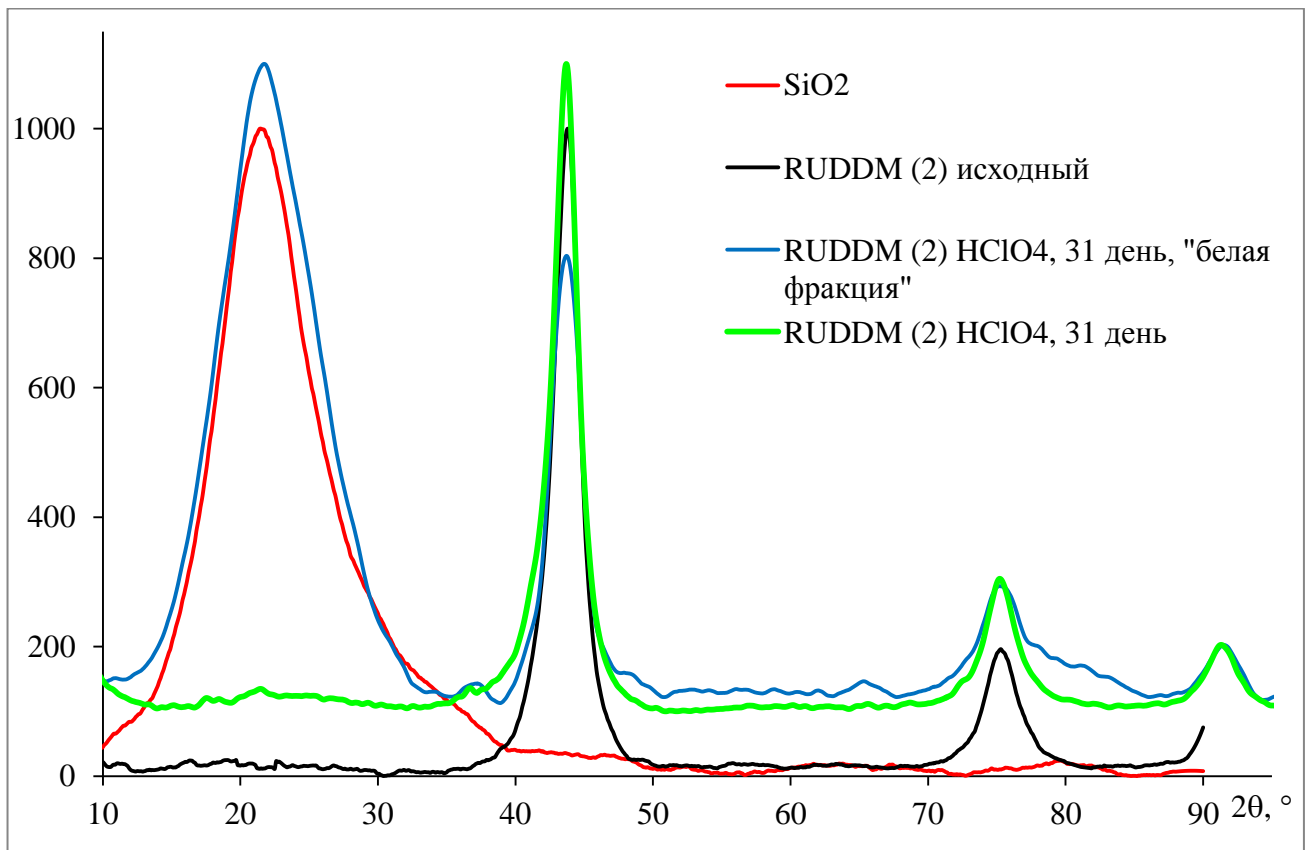


Рис. 44. Рентгеновские дифрактограммы (нормированные) образцов исходных наноалмазов RUDDM и фракций после длительного кипячения в сравнении с дифрактограммой SiO_2 .

Для окончательного подтверждения нашей гипотезы зарегистрировали рентгенофлуоресцентные спектры порошков тех же образцов (за исключением SiO_2) на длине

волны линии Si K_{α} . Полученные данные представлены на рис. 45, они полностью подтверждают полученные ранее результаты.

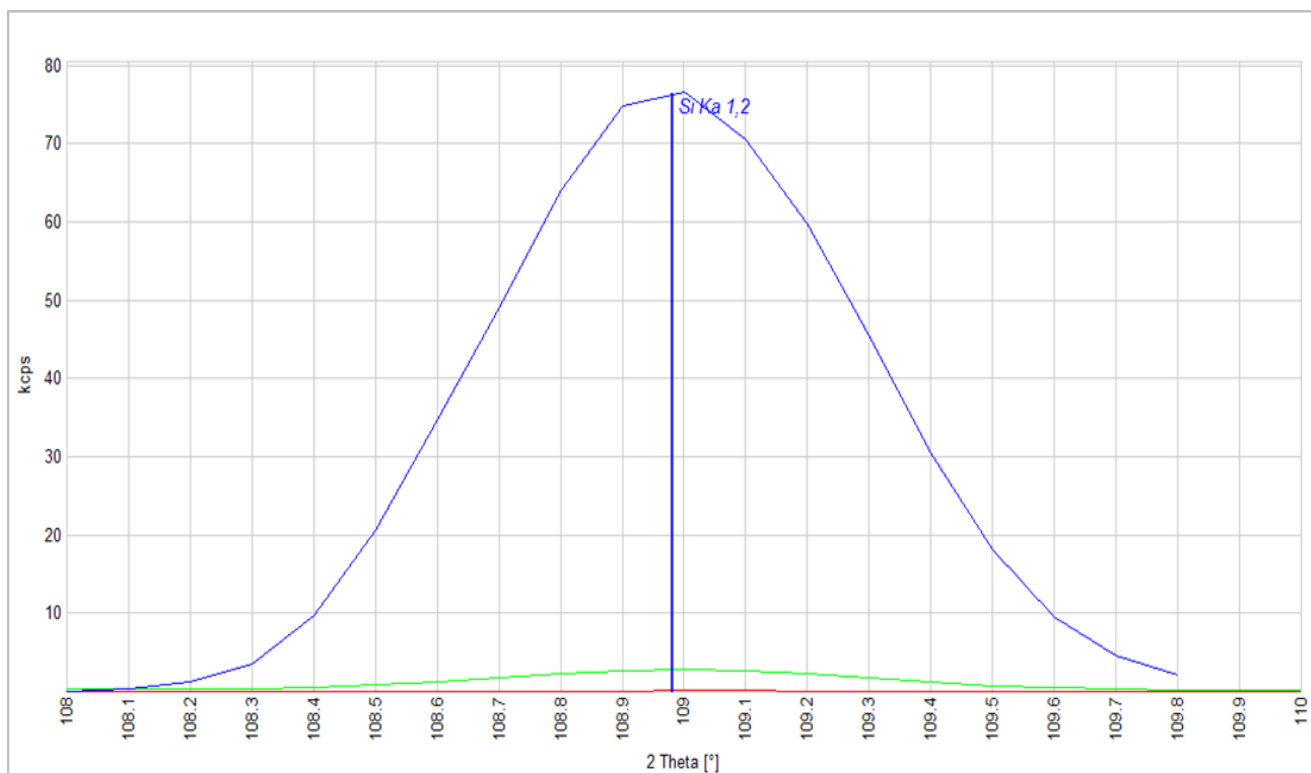


Рис. 45. Линии Si K_{α} для образцов RUDDM исходный (красная), RUDDM + HClO_4 , 31 день (зеленая), RUDDM + HClO_4 , 31 день, «белая фракция» (синяя). Условия регистрации указаны в 16 главы 4. Рисунок обработан и экспортирован непосредственно из программы OXSAS.

Таким образом, мы подтвердили нашу гипотезу, что после длительного кипячения с кислотами в сосудах из лабораторного стекла (которые используются в большинстве случаев при очистке и модификации) на поверхности наноалмазов образуется покрытие из сорбированного SiO_2 , вытравленного кислотой из стекла. Далее мы оценили, какое количество SiO_2 вызывает заметное изменение в спектрах. Для этого зарегистрировали ИК спектры искусственно приготовленных образцов сравнения, использованных для градуировки рентгенофлуоресцентного спектрометра (см. главу 4). Из рис. 47 видно, что относительно заметные изменения в спектрах начинаются при содержаниях около 1000 мкг/г и более, а резкий рост интенсивности полосы поглощения 1100 см^{-1} наблюдается при $\sim 1\%$ масс. и более. При содержании более 5% масс. рост интенсивности поглощения с концентрацией становится нелинейным. Сопоставляя интенсивности поглощения на рис. 42 и 46 можно грубо оценить, что содержание оксида кремния в «белой фракции» составляет более 10% масс. Более точно количество кремния оценено с помощью РФС, как описано в главе 4, и составило порядка $50 \pm 15\%$ масс SiO_2 .

Исходя из полученной информации, мы проверили, насколько влияет материал посуды на вид спектров. Из Рис. 47 четко видно, что после 4 ч. обработки в стекле интенсивность полос,

отвечающих колебаниям SiO_2 значительно возрастает по сравнению с обработкой в кварцевой посуде и тефлоне.

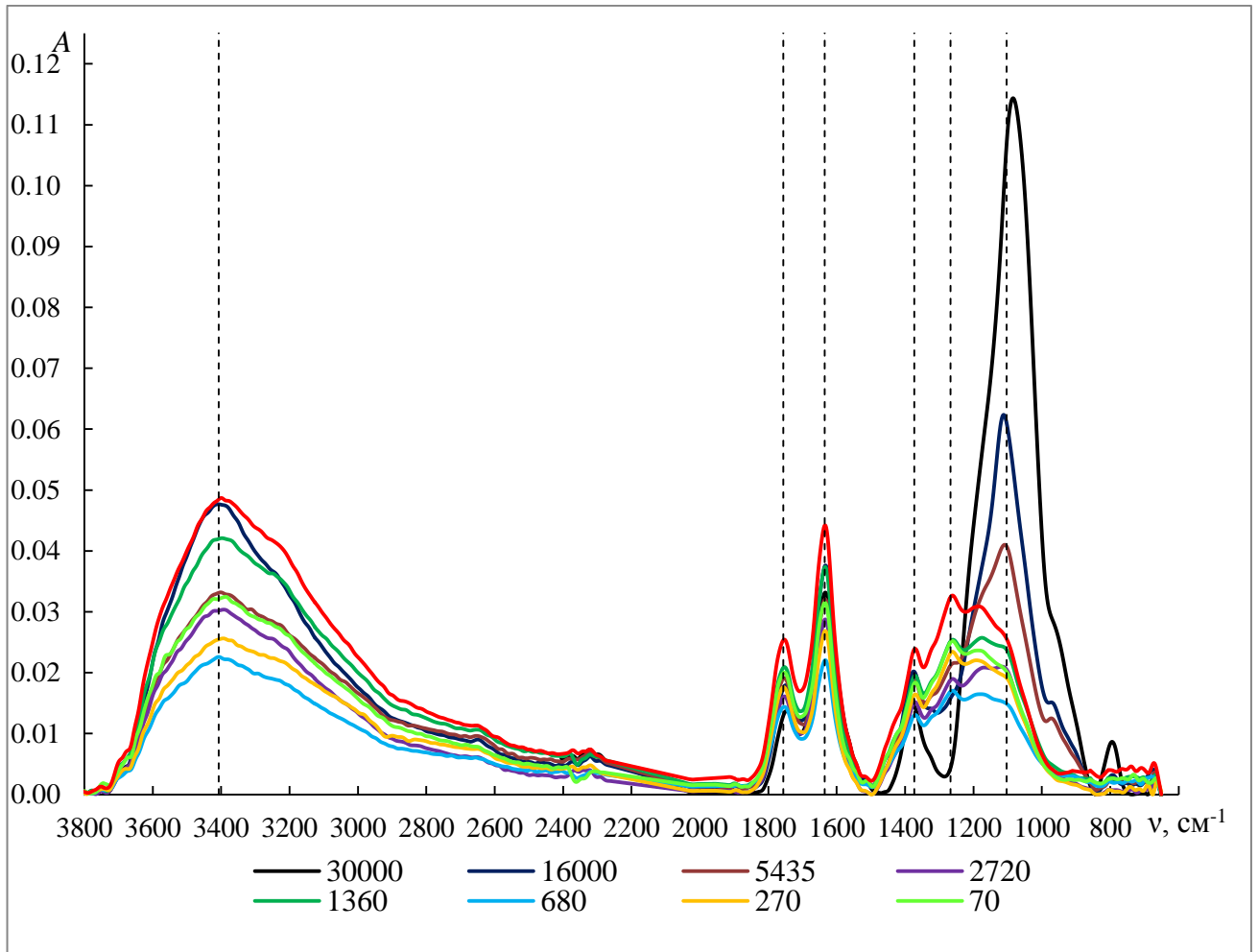


Рис. 46. Спектры поглощения в средней ИК области ($4000 - 650 \text{ см}^{-1}$) порошков искусственно приготовленных образцов сравнения наноалмазов RUDDM, содержащих SiO_2 порошков. В легенде указаны содержания Si в образцах в единицах мкг/г. Исходное содержание Si в RUDDM составляет, по данным ИСП-АЭС, 170 мкг/г и учтено при расчетах.

Таким образом, можно дать практически важную рекомендацию для снижения загрязнения наноалмазов при обработке использовать инертную посуду. И, хотя в данном исследовании мы не касались специально загрязнением другими элементами, присутствующими в стекле, например, Na, логично предположить, что оно также имеет место.

5.4.2. Воздействие щелочей

Как сказано ранее, обработка кислотой делает наноалмазы нерастворимыми в воде. С другой стороны, обработка щелочью с последующей ее тщательной отмывкой (см. методику 24) приводит к существенно менее выраженному изменению способности наноалмазов образовывать коллоидные растворы. Также не наблюдается и изменений в ИК-спектрах. (см.

рис. 49). Поэтому мы решили воздействовать щёлочью на обработанные кислотой алмазы (см. методику 25).

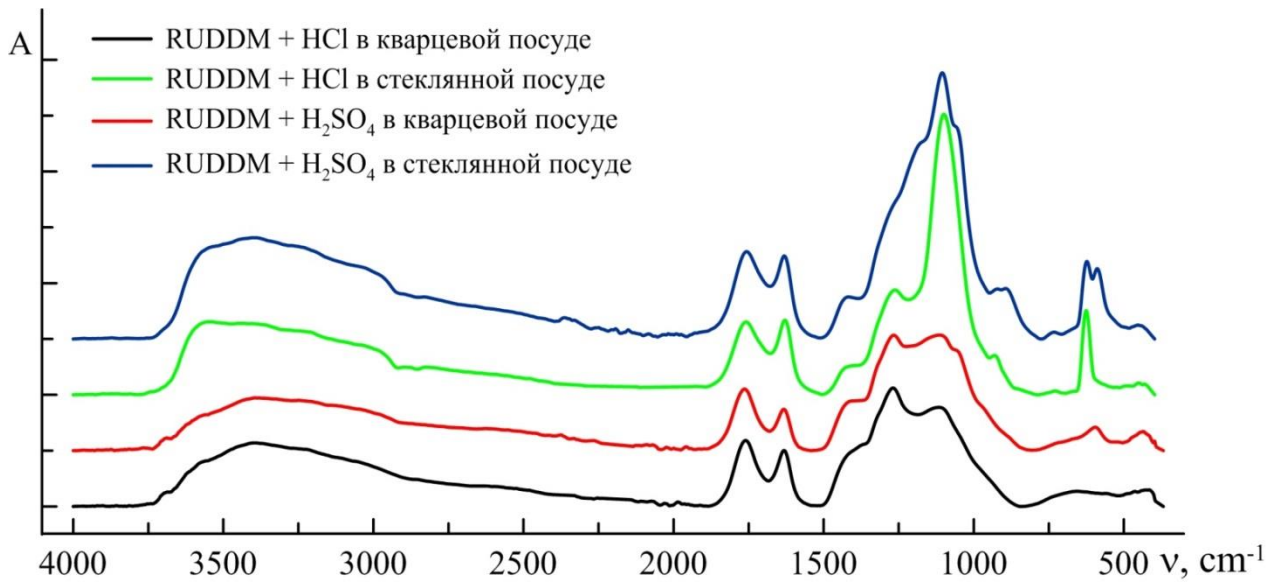


Рис. 47. Влияние материала посуды на вид ИК спектра наноалмазов RUDDM (1) после кислотной обработки в течение 4 ч по методике 20.

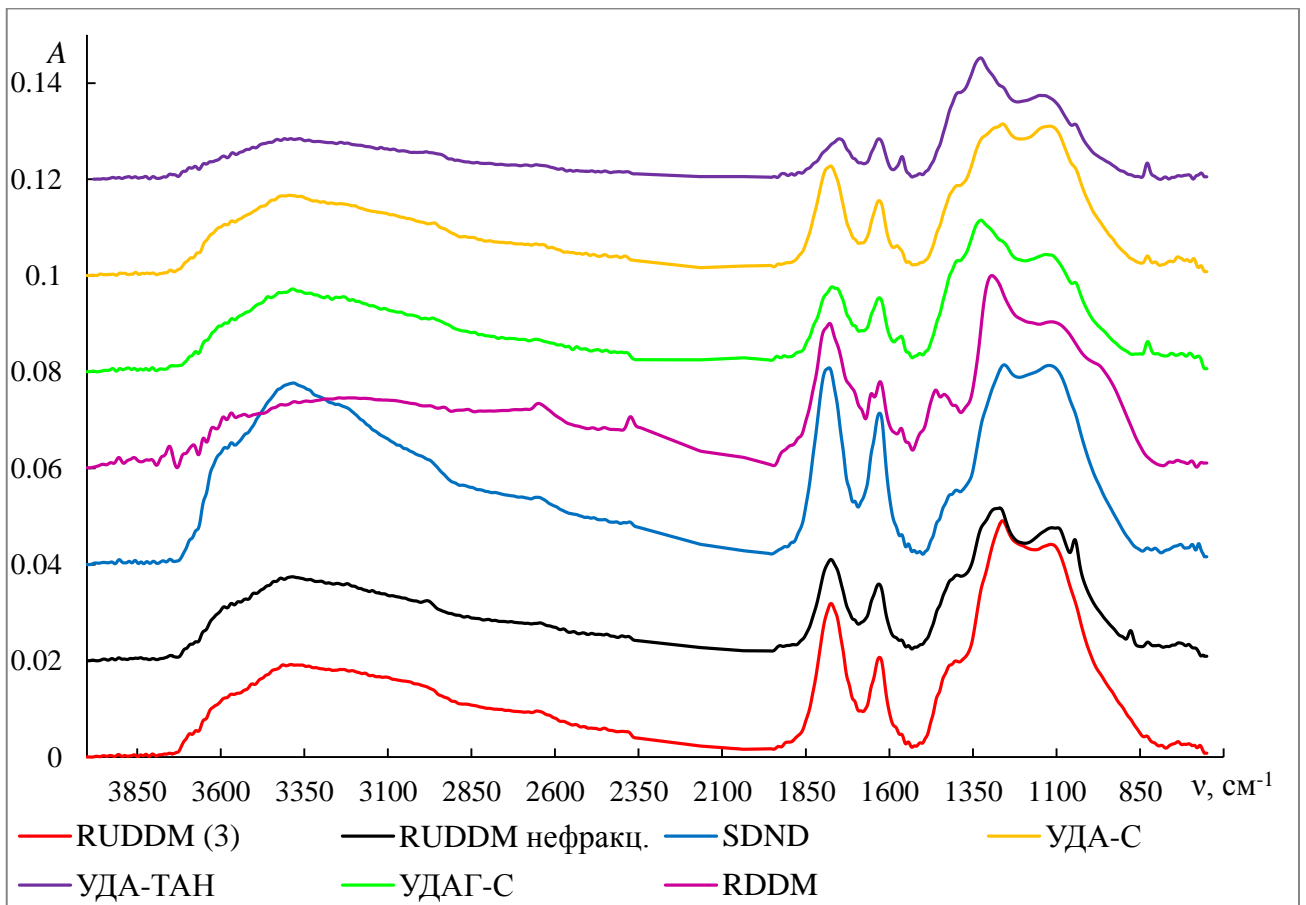


Рис. 48. Изменение спектров поглощения в средней ИК области ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) порошков наноалмазов различных марок после обработки HNO_3 в течение 3 часов в тefлоновом автоклаве по методике 21.

На ИК-спектрах видно исчезновение пика 1373 см^{-1} при обработке кислотой, а затем полное его восстановление при обработке этого образца щелочью с восстановлением наноалмазами способности образовывать коллоидные растворы. Аналогичный эффект наблюдается при обработке наноалмазов NH_4OH (в некоторых источниках вскользь упоминается о том, что после кислотной обработки наноалмазы подвергают действию NH_4OH). Приведенные здесь данные показывают, что это нужно для восстановления гидрофильности алмазов). Таким образом, полоса поглощения с максимумом около 1370 см^{-1} относится, вероятнее всего, к колебанию $\text{C}-\text{O}^-$ в диссоциированной карбоксильной группе COO^- , определяющей способность наноалмазов образовывать коллоидные растворы (по крайней мере, в случае RUDDM).

5.5. Изменение ИК-спектров наноалмазов при фракционировании

В главе 3 мы подробно остановились на процессе фракционирования наноалмазов и показали, как получить образцы с минимальным размером первичных кристаллов. Однако достаточно важно выяснить, не влияет ли процесс фракционирования на состав поверхности (хотя бы за счет того, что частицы с высоким содержанием гидрофильных групп обладают лучшей седиментационной устойчивостью). Для этого зарегистрировали ИК спектры порошков, полученных в результате фракционирования ранее (см. главу 3), результаты представлены на рис. 51.

Из рис. 51, где для наглядности даны спектры первых и последних двух образцов и исходных RUDDM (2), NanoAmando и SDND видно, что серьезных качественных и существенных количественных отличий между спектрами в диапазоне измерений нет. Это означает, что, во-первых, различия в составе поверхностных групп для агрегатов разного размера минимальны, а во-вторых, дисперсность образцов наноалмазов не оказывает принципиального влияния на регистрируемые спектры. Таким образом, можно сказать, что ИК спектроскопия нечувствительна к изменению дисперсности наноалмазов.

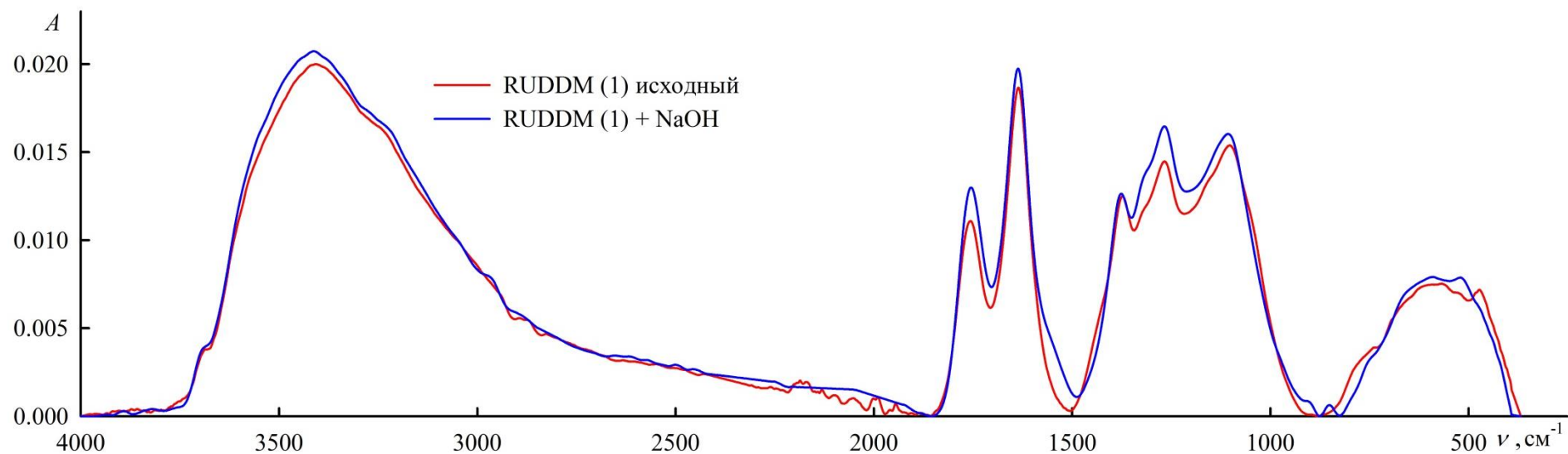


Рис. 49. Спектры поглощения в ИК-области нанодIAMOZOV RUDDM (1) при обработке щелочью по методике 24.

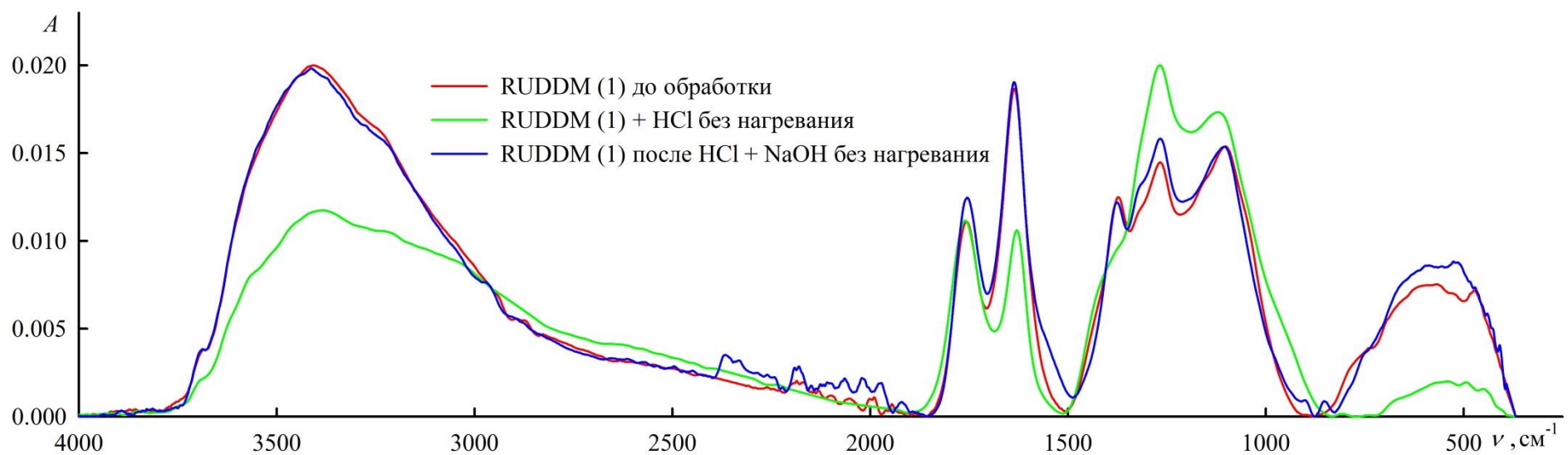


Рис. 50. Изменение спектров поглощения в ИК-области нанодIAMOZOV RUDDM (1) при обработке HCl без кипячения и при последующей обработке NaOH.

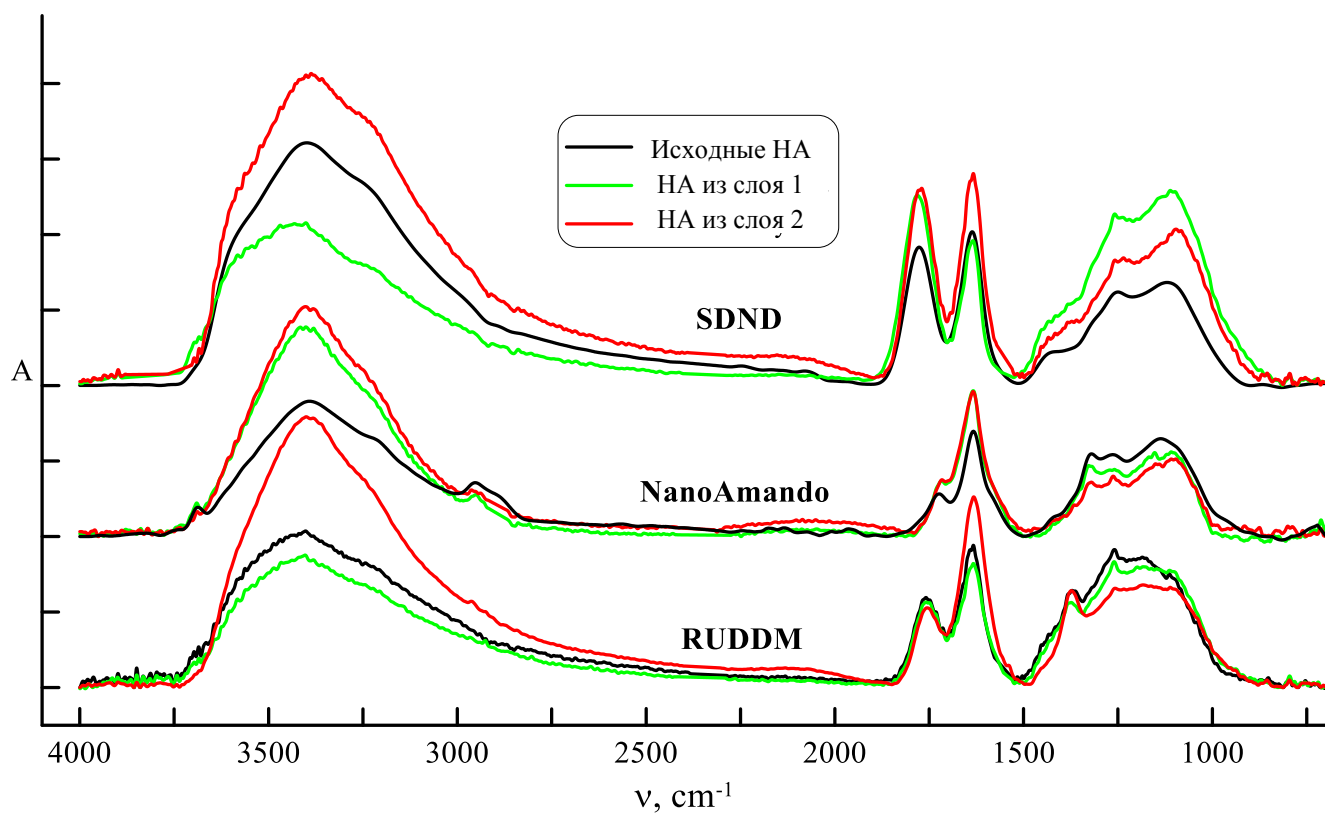


Рис. 51. Спектр поглощения в средней ИК области порошков наноалмазов RUDDM (2) из слоев 1 и 2 после фракционирования по методике Методика 3. В сравнении черным цветом приведены спектры исходных наноалмазов.

5.6. Заключение из главы 5

В результате исследований широкой выборки наноалмазов обнаружили существенные спектральные отличия между всеми образцами, в том числе различающимися только партиями. Дальнейшие исследования показали чувствительность ИК-спектроскопии к модификациям поверхности наноалмазов (даже таким на первый взгляд незначительным, как подавление диссоциации карбоксильных групп) химическими и физическими воздействиями.

Основная проблема ИК-спектроскопии наноалмазов — правильная интерпретация спектров. Ее можно решить путем исследования изменения спектров под действием различных физических и химических факторов. На основе проведенных исследований и данных литературы мы определили качественный состав групп на поверхности первичных кристаллов и агрегатов исследованных марок наноалмазов.

Ввиду отсутствия на данном технологическом этапе изготовления стандартных образцов наноалмазов с точно известным составом поверхности количественный анализ методом ИК-спектроскопии очень затруднителен. Возможно только по соотношению интенсивности пиков в одном образце судить о соотношении числа групп. Вследствие этого представляется целесообразным и перспективным использовать сочетание химических методов для количественного анализа с ИК-спектроскопией для качественного, а также для контроля изменений поверхности при разработке титриметрических методик.

Проведенные исследования показали, что воздействие на наноалмазы сильных кислот-окислителей в одинаковых условиях не приводит к образованию поверхности с одинаковым качественным и количественным составом функциональных групп, что доказано на выборке наноалмазов различных марок. Также показано влияние лабораторной посуды на результаты обработки наноалмазов из-за выщелачивания стекла. Предложен подход к отнесению полос поглощения в спектрах наноалмазов в средней ИК-области, основанный на анализе спектров образцов после направленной химической модификации поверхности наноалмазов. Тем не менее, этот подход также имеет свои ограничения и может и должен быть в дальнейшем дополнен расширением спектрального диапазона (в ближнюю и дальнюю ИК-области), а также привлечением других методов (например, ТГА-ИК, КР-спектроскопии и твердотельной ЯМР).

ГЛАВА 6. Изучение оптических свойств и определение концентрационных характеристик коллоидных растворов наноалмазов

Анализ литературы показал, что в настоящий момент вопросу исследования растворов наноалмазов методом УФ-видимой спектроскопии уделено недостаточное, на наш взгляд внимание, хотя в последние годы ситуация меняется. Изучение оптических свойств важно потому, что, как показано в [263], естественным дополнением метода ДСР, весьма важного с точки зрения определения размеров агрегатов в растворах, является анализ спектральной зависимости оптической плотности, поскольку параллельный анализ распределения частиц ДНА по размерам и соответствующего спектра оптической плотности позволяет учесть как рассеяния, так и поглощения света агрегатами наноалмазов [224] и, значит, более корректно определить их размер и распределение. Кроме того, практически отсутствуют данные о возможности определения самих наноалмазов в их дисперсиях (в основном, водных), которые весьма востребованы для биомедицинских исследований.

С точки зрения коллоидной химии система наноалмазы–вода представляет собой гидрозоль или суспензию (в случае, если размеры агрегатов наноалмазов более 100 нм). В данной работе вместо термина «гидрозоль» используется термин «коллоидный раствор» или «дисперсия». Для исследования способности исследуемых наноалмазов образовывать коллоидные растворы мы обработали их дистиллированной водой. В результате мы условно (см. главу 4) разделили все марки наноалмазов на 3 группы: (1) самопроизвольно образующие высококонцентрированные (до 10 % масс. и выше) стабильные коллоидные растворы при добавлении воды; (2) образующие нестабильные коллоидные растворы с низкой концентрацией и (3) образующие нестабильные грубые суспензии.

Таким образом, задача исследований, описанных в данной главе, заключалась в изучении применимости основного закона светопоглощения для количественного анализа коллоидных растворов наноалмазов и пленок, осажденных из этих растворов, методами классической спектрофотометрии (СФ), лазерной фотометрии и ТЛС, а также оценка аналитических возможностей последней для определения наноалмазов на уровне ультрамалых количеств.

6.1. Материалы и методы

Основным методом изучения оптических свойств является спектроскопия в УФ-видимой области, с помощью которой получены многие результаты данной главы. Кроме того, часть результатов получена с помощью методов фототермической спектроскопии — термолинзовой и оптоакустической спектроскопии.

6.1.1. Теоретические основы термолинзовой спектроскопии

В основе термолинзовой спектроскопии лежит термооптический (а именно термолинзовый) эффект, вызываемый лазерным излучением, — термически индуцированное изменение показателя преломления, приводящее к образованию области с оптическими характеристиками, подобными рассеивающей линзе [294]. Пропускание через данную область второго луча вызывает его дифракцию, проявляющуюся в уширении пучка, которое легко регистрируется при помощи различных одно- и многоканальных детекторов.

В настоящее время термолинзовая спектроскопия используется для оценки и определения концентрационных, оптических и термооптических параметров различных гомогенных и гетерогенных образцов (дисперсии неорганических и органических веществ, белков, полимеров) для нужд химического и биохимического анализа. Однако еще многие интересные и важные особенности метода не используются в полной мере.

Использование термолинзового эффекта в сочетании с высокоинтенсивными, узконаправленными, когерентными источниками излучения — лазерами, позволяет использовать термолинзовую установку как многофункциональный прибор с несколькими различными каналами детектирования. С одной стороны, это позволяет использовать ее для комплексного исследования сложных объектов, с другой — получить прибор для решения широкого круга задач.

Термолинзовая установка может быть использована как: термолинзовый спектрометр; фотометр/спектрофотометр; флуориметр/спектрофлуориметр; нефелометр; турбидиметр; анализатор размера частиц

Собственно термолинзовая спектрометрия позволяет изучать образцы с чрезвычайно малой оптической плотностью: 10^{-7} и менее, что само по себе позволяет решить ряд важнейших задач, связанных с анализом сверхмалых количеств веществ, либо анализом и исследованием слабопоглощающих или высокочистых веществ. В случае классической спектрофотометрии изучение подобных образцов требует очень дорогостоящего оборудования исследовательского класса со сложными оптическими схемами и высокочувствительными детекторами. Термолинзовая спектрометрия, используя значительно более простые и дешевые оптические схемы и детекторы, позволяет достигать аналогичных результатов, а зачастую и превосходить их. В отличие от спектрофотометрии, термолинзовая спектрометрия — силовой метод, регистрируемый эффект напрямую зависит от мощности источника излучения (лазера), которая может варьироваться в пределах 3–5 порядков, что обуславливает широкий динамический диапазон метода. Использование современных перестраиваемых лазеров позволяет регистрировать зависимость термолинзового сигнала от длины волны аналогично спектрам поглощения в спектрофотометрии. Кроме того, объем, необходимый для генерации сигнала,

составляет около 10^{-15} л, что позволяет анализировать и исследовать чрезвычайно малые количества образца.

Термолинзовые измерения представляют собой последовательность циклов включения–выключения индуцирующего лазера (формирования–диссипации термолинзы), дающую серию сигналов θ :

$$\theta = \frac{1}{B} \left(\frac{I_{\text{ВЫКЛ}} - I_{\text{ВКЛ}}}{I_{\text{ВКЛ}}} + 1 \right), \quad (17)$$

где $I_{\text{ВЫКЛ}}$ и $I_{\text{ВКЛ}}$ — интенсивности в центре зондирующего луча в отсутствие термолинзы и при полностью развившейся термолинзе, соответственно, а B — т. н. геометрический параметр. Пересчет сигнала θ в оптическую плотность проводят по уравнению:

$$A = \frac{\theta}{2.303E_0P_e} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\theta}{A} \right)_{\text{теор}} = 2.303BE_0P_e, \quad (19)$$

где P_e — мощность лазерного излучения с длиной волны λ_e , индуцирующего термолинзу, E_0 — фактор чувствительности термолинзовых измерений (увеличение чувствительности по сравнению со спектрофотометрией для мощности индуцирующего излучения 1 мВт).

$$E_0 = -\frac{dn/dT}{k\lambda_p}, \quad (20)$$

где dn/dT — температурный градиент показателя преломления, k — коэффициент теплопроводности среды, λ_p — длина волны излучения, зондирующего термолинзу.

Зависимость интенсивности излучения зондирующего лазера от времени — очень богатый источник информации о термодинамических свойствах объекта. При этом с помощью детектора с малым временем отклика измеряется полная кривая интенсивности (т. н. времяразрешенная кривая), которая напрямую связана с кривой роста и падения температуры в образце под действием индуцирующего излучения. Согласно теории [294], времяразрешенная кривая зависит от термооптических параметров среды (коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, теплоемкости и температурной зависимости показателя преломления среды dn/dT), плотности, поглощения образца и геометрических параметров спектрометра (соотношения перетяжек лазерных лучей и конфокальных расстояний). Геометрические параметры могут быть либо жёстко стабилизированы, либо контролироваться при помощи стандартных вспомогательных инструментов, в любом случае они известны. Поглощение образца с большой точностью измеряется одновременно с времяразрешенной кривой, но представляет собой отдельный канал информации. Плотность и dn/dT определяются главным

компонентом образца (например, растворителем). Коэффициент температуропроводности легко вычисляется из т.н. характеристического времени развития термолинзы и связан простым соотношением с коэффициентом теплопроводности и теплоемкости.

Таким образом, появляется возможность найти очень важные характеристики объекта — коэффициент теплопроводности и теплоемкость, причем в весьма локальной области. Последнее особенно актуально для гетерогенных объектов, где классические термохимические методы могут дать только среднюю характеристику по образцу.

В случае дисперсных систем показано, что, хотя стационарный термолинзовый сигнал практически не меняется (если, конечно, не меняется оптическое светопоглощение), времяразрешенные кривые, соответствующие росту и падению температуры, меняются значительно сильнее. При этом если для гомогенных систем времяразрешенные кривые в большой степени симметричны, то для дисперсных систем локальный нагрев в начальный момент концентрируется вокруг частиц с большой теплоемкостью, за которым следует передача тепла растворителю (воде), что приводит к существенно более быстрому нагреву и снижению характеристического времени развития термолинзы. Напротив, диссипация термолинзы изменяется существенно меньше, поскольку для небольших нагревов (10^{-2} К, характерных для наногаммовых концентрации большинства поглощающих соединений, с которыми работают в термолинзовой спектроскопии), можно не учитывать в первом приближении дисперсность среды.

В результате, если возможно зарегистрировать кривые развития и диссипации термолинзы с высокой воспроизводимостью и хорошим разрешением, то возможно рассчитать из этих данных теплоемкость и теплопроводность среды, поскольку все три основных сигнала (стационарный сигнал, кривая роста температуры и кривая падения температуры) по-разному зависят от этих параметров.

Установка дополнительного детектора позволяет использовать термолинзовую установки и как классический фотометр (или спектрофотометр в случае перестраиваемых лазеров), что, во-первых, еще больше расширяет динамический диапазон установки, во-вторых, позволяет оптимизировать методики для различных содержаний и пользоваться преимуществами обоих методов на одном приборе. Так, например, для фотостабильных веществ возможно применение фокусированного лазерного луча для измерений в микрообъемах. Узкий лазерный луч можно пропустить через диафрагму с малым диаметром, что позволяет убрать большую часть рассеянного света (в случае светорассеивающих образцов) и повысить точность и правильность измерения оптической плотности. Регистрация оптической плотности может производиться непосредственно перед или после измерений термолинзового сигнала и в автоматическом режиме вводиться в формулы для вычислений физико-химических параметров. В варианте

лазерного фотометра термолинзовая установка может быть использована для оценки количества света, рассеянного образцом. Известно, что поглощенное фотостабильным веществом излучение I может переходить во внутреннюю энергию образца, I_A (т.е. нагревать его); рассеиваться, (I_S) и переизлучать, I_F (фотолюминесценция):

$$I = I_A + I_S + I_F . \quad (21)$$

Общая мощность излучения, поглощенного образцом, измеряется фотометрически при помощи фотодиода, затем термолинзовый спектрометр регистрирует мощность излучения, превратившегося в тепловую энергию. Тогда в отсутствии люминесценции можно найти мощность рассеянного излучения:

$$I_S = I - I_A . \quad (22)$$

6.1.2. Оборудование

Спектры растворов в УФ и видимом диапазоне регистрировали на однолучевом спектрофотометре Shimadzu UVmini 1240 («Shimadzu», Япония) и двухлучевом спектрофотометре Hitachi U2900. Измерения проводили в кварцевых кюветах Hellma ($l = 10.00$ мм) и «Лаборкомплект» ($l = 1.0$ мм, 2.0 мм, 5.0 мм, 40.0 мм). Регистрацию УФ-видимых спектров тонких пленок наноалмазов проводили после их нанесения на кварцевые подложки (толщиной 10 мм, диаметром 15 мм).

Для термолинзовых и лазерных фотометрических измерений использовали лазерный термолинзовый спектрометр (рис. 52). Термолинзу индуцировали в кварцевой кювете ($l = 10.00$ мм) излучением аргонового ионного лазера (1) Innova 90-6 (Coherent, США) с длинами волн генерации 488.0 и 514.5 нм (TEM₀₀-мода, максимальная выходная мощность излучения $P_e \approx 1.5$ Вт). В качестве зондирующего лазера (2) использовали He–Ne лазер HRP020 (ThorLabs, США) с $\lambda_p = 632.8$ нм (TEM₀₀-мода, выходная мощность излучения 2.0 мВт). Сигнал (интенсивность в центре зондирующего луча) с фотодиода подается на блок АЦП–ЦАП, связанный с PC-совместимым компьютером, осуществляющим синхронизацию измерений при помощи специальной программы. Относительное стандартное отклонение измерений на спектрометре 0.01 – 0.02 . Термолинзовый спектрометр позволяет перестраивать геометрию оптической схемы и мощность индуцирующего излучения в достаточно широком интервале параметров.

Для контроля мощности всех лазеров и измерений оптической плотности на термолинзовом спектрометре использовали измеритель мощности Ophir Optronics Nova II с высокочувствительным термоэлектрическим датчиком 3А.

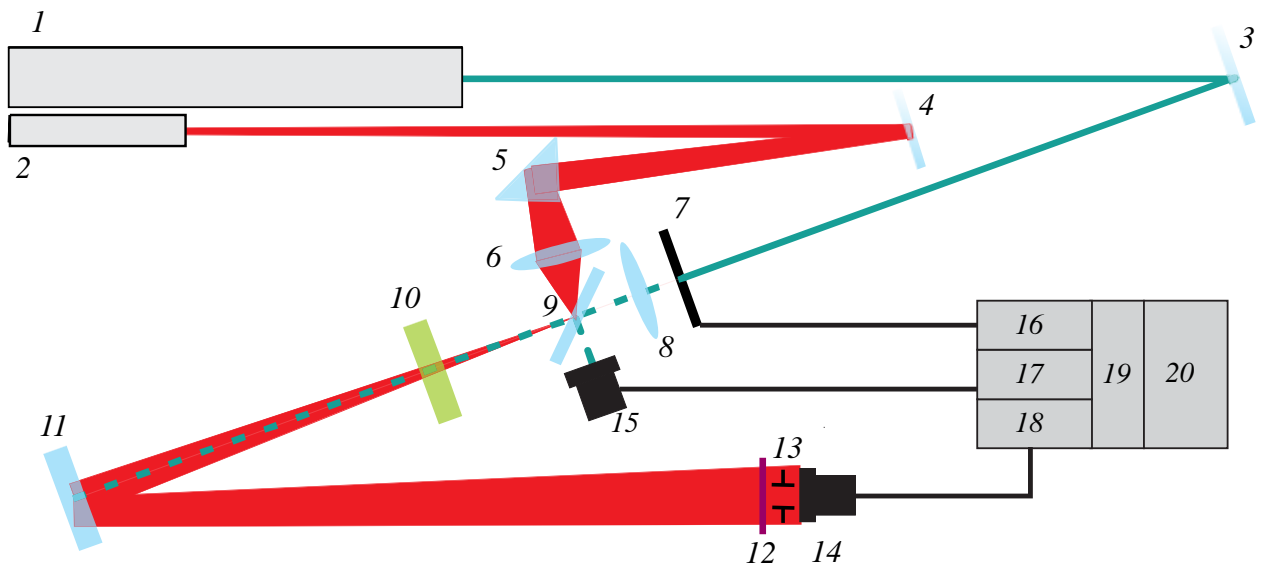


Рис. 52. Блок-схема коаксиального двухлучевого термолинзового спектрометра. 1 – индуцирующий лазер; 2 – зондирующий лазер; 3 — дихроичное зеркало типа ЗР-88; 4, 9, 11 — дихроичные зеркала типа ЗР-100; 5 – кварцевая призма; 6 и 8 – фокусирующие линзы; 7 – прерыватель (затвор); 10 – исследуемый образец; 12 – широкополосный светофильтр; 13 – диафрагма; 14 и 15 – фотодиоды типа L-3DP3C Panasonic; 16, 17 и 18 – аналоговые усилители сигнала и преобразователи тока в напряжение; 19 – АЦП–ЦАП модуль; 20 – ПК.

Для фототермических и оптоакустических микроскопических измерений фототермический микроскоп (рис. 53), основанный на интегральной схеме инвертированного микроскопа Olympus IX81 (Olympus America, Inc., Center valley, PA). Возбуждение термолинзы в образце осуществляется излучением перестраиваемого оптического параметрического осциллятора (ОПО, Opolette HR 355 LD, OPOTEK, Inc., Carlsbad, CA, USA). Параметры излучения: длина волны в диапазоне, 410–2400 нм; длительность импульса, 5 нс; частота повторения импульса, 100 Гц, мощность излучения, $1\text{--}10^4$ мДж/см²; размер луча в образце 0.3 или 1.5 мкм для фокусирующих объективов 100× и 20×, соответственно. Энергия лазерного импульса контролировалась измерителем энергии (PE10-SH, OPHIR, Israel). В режиме термолинзовых измерений вызванные нагревающим лазером изменения в показателе преломления образца были детектированы путём измерения интенсивности в центре пробного луча (model #117A, Spectra-Physics, Inc.; wavelength, 633 nm; 1.4 mW) фотодиодом, лежащим в дальней зоне (PDA36A, 40 dB amplification, ThorLabs Inc., USA). Пробный луч соосен нагревающему, фокус пробного луча расположен до фокуса нагревающего, положение лучей контролировалось индивидуальными телескопами (BE02M-A, Thorlabs Inc., USA); хроматические aberrации объектива были минимизированы путём использования объективов ахроматов. Для сбора излучения, прошедшего через образец, использовался либо стандартный

конденсор микроскопа, либо длиннофокусный объектив с увеличением $\times 40$ (LWD, DL, Nikon, Japan).

Для сбора данных и синхронизации оборудования использовался ПК (Dell Precision 690), оснащённый высокоскоростным (200 МГц) аналого-цифровым преобразователем PCI-5124, 12-бит, 128 MB (National Instruments, Inc., USA), который фиксировал показания фотодиода и измерителя энергии. Синхронизация оборудования и обработка сигналов осуществлялись в едином программном модуле (LabView 8.5, National Instruments, Inc., USA). Микроскопические изображения были получены при помощи цветной цифровой камеры (DP-72, Olympus), которая также использована для наведения и настройки лучей в образце.

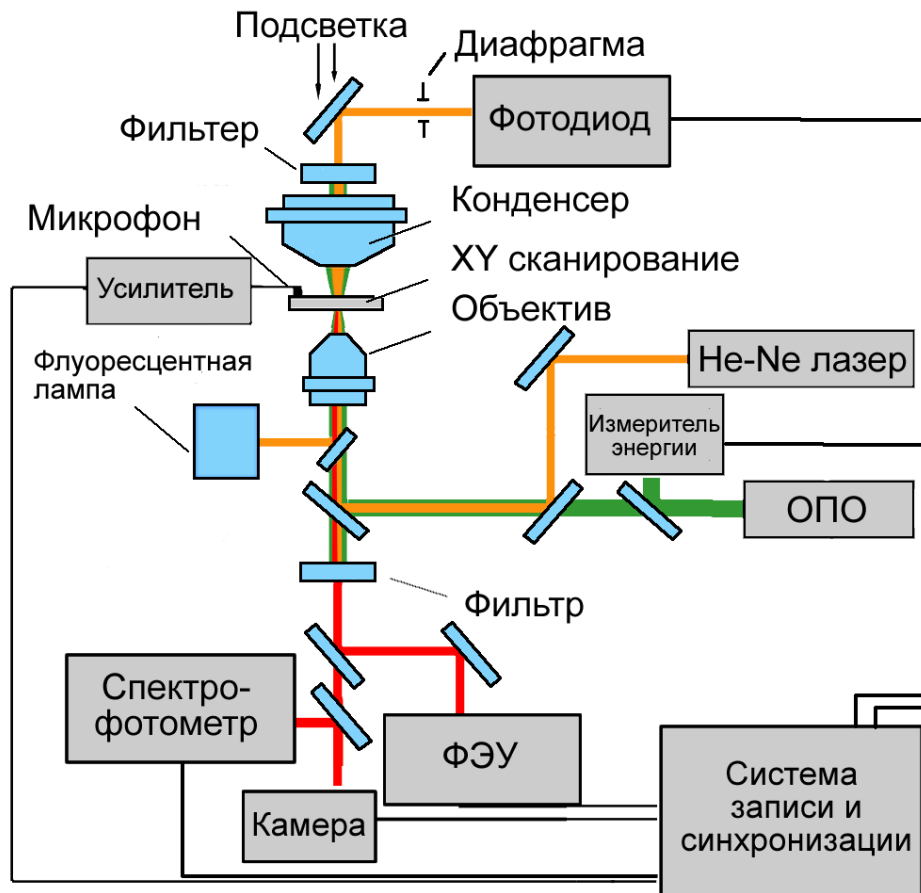


Рис. 53. Блок-схема термолинзового микроскопа. Образец помещался на предметный столик (XY сканирование)

6.1.3. Обработка результатов измерений

Регистрацию спектрофотометрических данных с прибора Shimadzu UVmini 1240 проводили при помощи программного обеспечения Shimadzu UVProbe, с прибора Hitachi U2900 — Hitachi UV Solutions Applications (сборка 469).

Для сбора и обработки данных термоминзовых измерений разработан специальный алгоритм. Прикладная программа реализована на языке программирования C++, версия 5 (Borland Corp., США).

6.1.4. Реагенты

В качестве модельных окрашенных систем использованы следующие красители: сульфат *трис*(1,10-фенантролината) железа(II), $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4$ (ферроин) (ч.д.а., «Лабтех»); 4-((4-диметиламинофенил)-фенил-метил)-N,N-диметиланилин, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ (генциановый фиолетовый) (Sigma Aldrich); гексагидрат нитрата кобальта(II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Реахим)

6.1.5. Методики приготовления растворов

Методика 29. Приготовление водных дисперсий наноалмазов

Порошок наноалмазов (~0.2–0.5 г в зависимости от типа наноалмаза и желаемой концентрации) помещали в коническую колбу на 500 мл. Добавляли 500 мл дистиллированной воды, неплотно закрывали колбу пробкой. Обработывали ультразвуком в УЗВ непрерывно в течение ~ 5 ч при 70°C. В зависимости от типа наноалмазов получали дисперсии различного цвета: от молочно-белого до темного-серого. Концентрацию полученного раствора определяли гравиметрически. Аликвотную часть исследуемого раствора (10.00 мл) помещали в предварительно взвешенный стеклянный стакан ($m \sim 20$ г). Раствор упаривали в сушильном шкафу при температуре 110–120°C. После испарения всего раствора стакан с сухими наноалмазами снова взвешивали и определяли их содержание в исходном растворе в мг/мл.

Методика 30. Приготовление растворов наноалмазов для спектрофотометрических измерений

Базовый раствор наноалмазов готовили по методике 29. Если возраст базового раствора составлял более суток, то перед приготовлением рабочих растворов его тщательно перемешивали интенсивным ручным встряхиванием и озвучивали в бане в течение часа. Затем готовили серию рабочих растворов согласно таблице 38 в полипропиленовых одноразовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл.

Таблица 38 — Составы рабочих растворов наноалмазов для спектрофотометрических измерений

Объем базового раствора, мкл	10	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Объем воды, мкл	1900	1800	1700	1600	1500	1400	1300	1200	1100	1000
Объем базового раствора, мкл	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Объем воды, мкл	900	800	700	600	500	400	300	200	100	0

Методика 31. Приготовление растворов наноалмазов RUDDM (1) для сравнения термолинзового и спектрофотометрического определения

Базовый раствор готовили по методике 29. Если возраст базового раствора составлял более суток, то перед приготовлением рабочих растворов его тщательно перемешивали интенсивным ручным встряхиванием и озвучивали в бане в течение часа. Затем готовили серию рабочих растворов согласно табл. 39 в полипропиленовых одноразовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл.

Таблица 39 — Составы рабочих растворов наноалмазов RUDDM (1)

Объем базового раствора, мкл	5	10	15	20	25	30	35	40
Объем воды, мкл	1995	1990	1985	1980	1975	1970	1965	1960
Объем базового раствора, мкл	45	50	55	60	65	70	80	90
Объем воды, мкл	1955	1950	1945	1940	1935	1930	1920	1910

Регистрировали оптическую плотность растворов (на спектрофотометре), стационарный и времяразрешенный термолинзовый сигнал (на термолинзовом спектрометре) в кювете толщиной 10 мм на длине волны 488.0 нм (Coherent Innova 90), мощности индуцирующего излучения около 150 мВт и апертуре выходного отверстия 2 мм.

Методика 32. Приготовление растворов наноалмазов SDND для термолинзового определения.

Для приготовления базового раствора в мерную колбу на 100 мл помещали количество коммерческого раствор наноалмазов, необходимое для получения раствора с концентрацией 1 мг/мл. Содержимое колбы разбавляли до метки дистиллированной водой, точную концентрацию определяли гравиметрически (см. методику 29). Если возраст базового раствора составлял более суток, то перед приготовлением рабочих растворов его тщательно перемешивали интенсивным ручным встряхиванием и озвучивали в бане в течение часа. Затем готовили серию рабочих растворов согласно табл. 40 в полипропиленовых одноразовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл. Регистрировали на термолинзовом спектрометре стационарный и времяразрешенный сигнал в кювете толщиной 10 мм на длине волны 488 нм

(Coherent Innova 90), при мощности индуцирующего излучения 500 мВт и апертуре выходного отверстия 6 мм.

Таблица 40 — Составы рабочих растворов наноалмазов SDND для термолинзового определения

Объем базового раствора, мкл	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Объем воды, мкл	1990	1980	1970	1960	1950	1940	1930	1920	1910	1900

6.1.6. Методики исследований

Методика 33. Регистрация оптических плотностей красителей и наноалмазов на лазерном фотометре и спектрофотометре

Для растворов красителей, приготовленных по методикам 38–40, и наноалмазов (методика 30) регистрировали оптическую плотность растворов в диапазоне 450–540 нм (шаг сканирования 0.1 нм, скорость сканирования 100 нм/мин) в кюветах толщиной 10 мм на спектрофотометре Shimadzu UVmini 1240 (базовая линия — кювета с дистиллированной водой). На термолинзовом спектрометре при помощи измерителя мощности Ophir Optronics Nova II с высокочувствительным термоэлектрическим датчиком регистрировали мощность излучения без кюветы (I_0) и мощность излучения, прошедшего через кювету с исследуемым раствором (I). Расстояние от кюветы до датчика составляло около 2 см. Такое малое расстояние обеспечивало при надлежащем контроле попадание прошедшего излучения на кристалл датчика. Особое внимание уделяли концентрированным растворам, в которых индуцируется мощная термолинза, вызывающая сильное расхождение луча. Кроме того, для корректного сравнения с оптической плотностью, измеренной спектрофотометром, измерения мощности проводили и для кюветы с дистиллированной водой.

Измерения проводили на длинах волн аргонового лазера Coherent Innova 90 (514.5, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5, 472.7, 465.8, 457.9 и 454.5 нм) и длине волны второй гармоники DPSS лазера (532.0 нм). Мощность падающего излучения поддерживалась максимально высокой, определялась характеристиками трубки и рабочего тела лазера и варьировалась в зависимости от длины волны в пределах от 15 мВт (454.5 нм) до 1 Вт (488.0 нм). Так модовый состав лазерного пучка при измерении оптической плотности не играет никакой роли, то работали при полностью открытой апертуре выходного отверстия (> 12 мм). Из измерений мощности излучения вычисляли оптическую плотность по формуле:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (23)$$

Так как оптические плотности, зарегистрированные на спектрофотометре, измерены относительно кюветы с водой, то для корректного сравнения из всех оптических плотностей,

найденных при помощи лазерного фотометра, вычитали соответствующие оптические плотности кюветы с водой. Тем самым получали исправленную оптическую плотность, которую использовали для дальнейших расчетов. Параметры градуировочных зависимостей находили при помощи функции линейной аппроксимации (Linear fit) пакета Origin Pro 8.1.

*Методика 34. Нанесение и регистрация УФ-видимых спектров поглощения тонких пленок
наноалмазов*

На кварцевую подложку автоматическим дозатором наносили 0.7–1 мл раствора наноалмазов, приготовленного по методике 29, покрывая всю поверхность подложки. Подложки с раствором выдерживали в сушильном шкафу при 90–95°C до полного высыхания (около 1 часа) и еще 30 мин при 105–110°C для максимально полного удаления остатков воды из пленки. После охлаждения до комнатной температуры регистрировали УФ-видимый спектр поглощения на двулучевом спектрофотометре, используя чистую подложку в качестве объекта сравнения.

6.2. Предварительные исследования

Так как для медицинских применений наибольшее значение имеют формы наноалмазов, способные образовывать растворы, это свойство было принято нами как одно из основных макроскопических параметров наноалмазов. Для исследования способности исследуемых наноалмазов образовывать коллоидные растворы (образование истинных растворов, разумеется, невозможно) мы обработали их дистиллированной водой. В результате разделили все марки наноалмазов на 3 группы:

Группа 1: марки SDND, NanoAmando и RUDDM. Эти наноалмазы самопроизвольно образуют коллоидные растворы при добавлении воды и механическом перемешивании. Приготовленные таким образом растворы стабильны (не образуют осадка) в течение как минимум суток. Обработанные в ультразвуковой бане в течение 1 ч. растворы SDND и RUDDM не образуют осадка в течение как минимум 4 мес., растворы NanoAmando не образуют осадка в течение 1 мес., после чего выпадает очень небольшое количество коагулята, легко разрушаемого непродолжительным воздействием ультразвука. Данная группа образует высококонцентрированные (до 20 мас.%) растворы темно-серого или черного цветов (при разбавлении цвет становится серо-коричневым). При дальнейшем увеличении концентрации (более 25 мас.%) наноалмазов (обнаружено на примере RUDDM) самопроизвольного растворения не происходит, однако при непродолжительном воздействии ультразвука образуются растворы с чрезвычайно высокой вязкостью и практически зеркальной поверхностью. Данное явление само по себе интересно, но его изучение выходило за рамки данной работы.

Группа 2: марки WND, NanoPure-G01 и УДА-ТАН. Эта группа алмазов также образует коллоидные растворы при добавлении воды, однако они очень нестабильны и подавляющая часть материала оседает в течение 1–2 суток. При обработке в ультразвуковой бане исходная навеска медленно растворяется, но полученные растворы также нестабильны, и в течение нескольких дней из них выпадает грубодисперсный осадок, хотя коагуляция идет заметно медленнее, чем при механическом растворении. Растворы этой группы получаются малоконцентрированными (до 0.05 мас.%) светло-коричневого или молочного цветов (при разбавлении цвет сохраняется).

Группа 3: УДА-ГО-СП. Эта марка наноалмазов самопроизвольно не образует коллоидных растворов. Воздействие ультразвука на данные наноалмазы приводит к образованию ультрадисперсного осадка, но растворы также не образуются. Надо отметить, что при добавлении воды замечали небольшое помутнение над осадком. Под действием ультразвука в течение 1–2 мин интенсивность помутнения увеличивалась (что обычно сопровождает процесс диспергирования и образования коллоидного раствора), однако при дальнейшем ультразвуковом воздействии наблюдалась резкая коагуляция раствора, причем надосадочная жидкость становилась совершенно прозрачной. Таким образом, в данном случае ультразвуковое воздействие привело к неожиданному, практически противоположному ожидаемому результату (который также интересен, но выходит за рамки данного исследования). Эти наблюдения не позволяют однозначно говорить о полной неспособности УДА-ГО-СП образовывать коллоидные растворы, что требует дальнейшего изучения.

6.3. Определение концентрации коллоидных растворов наноалмазов при помощи УФ-видимой спектроскопии

Как показали предварительные исследования, наноалмазы способны образовывать коллоидные растворы с различной окраской. Поэтому приготовили по методике 29 базовые относительно концентрированные растворы наноалмазов, которые использовали в дальнейшем для всех спектрофотометрических исследований. Приготовление базовых растворов всех наноалмазов по точным навескам затруднительно, так как группа 2 вследствие их плохой растворимости не полностью растворяется, а наноалмазы SDND поставляются в виде концентрированной водной суспензии, которую производитель не рекомендует выпаривать во избежание изменения характеристик раствора, в котором они стабилизированы. Поэтому точную концентрацию базовых растворов устанавливали гравиметрически (см. методику 29) трижды для каждого раствора, в расчетах использовали среднее арифметическое. Найденные концентрации приведены в табл. 41.

Таблица 41 — Концентрации водных базовых растворов нанодiamondов, использованных для приготовления рабочих растворов, найденные гравиметрически ($P = 0.95$, $n = 3$)

Нанодiamondы	Концентрация базового раствора, мг/мл
RUDDM	1.002 ± 0.005
SDND	1.105 ± 0.005
NanoAmando	1.001 ± 0.005
WND	0.150 ± 0.005
УДА-ТАН	0.106 ± 0.005
NanoPure-GO1	0.172 ± 0.005

Из базовых растворов по методике 30 готовили рабочие растворы, затем регистрировали их спектры поглощения⁴ в диапазоне 190–1100 нм в кюветках различной толщины (1, 2, 5 и 10 мм). Последнее было необходимо из-за того, что растворы коллоидные, а значит, рассеивают свет, следовательно, требовалось выяснить, есть ли влияние светорассеяния на спектры, а самым простым способом проверки заключается в варьировании длины оптического пути.

На рис. 54 приведен типичный вид спектров поглощения различных марок нанодiamondов в УФ-видимом диапазоне в координатах коэффициент экстинкции–длина волны. Коэффициент экстинкции ε вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{A}{lc}, \quad (24)$$

где l — ширина кюветки (см), а c — концентрация растворов нанодiamondов (мг/мл). Как видно из рис. 54, спектры нанодiamondов не имеют характеристических полос поглощения и представляют собой гладкую экспоненциально возрастающую при движении в УФ область кривую. Такой вид спектра обычно характерен для слабопоглощающих, но сильно рассеивающих образцов. При помощи дополнительных исследований мы попытались оценить вклад поглощения и светорассеяния.

Кроме того, по приведенным спектрам нанодiamondы можно разделить на те же две группы, что были выделены нами ранее при предварительных экспериментах. Нанодiamondы группы 1 характеризуются низкими коэффициентами экстинкции и слабо различающимися спектрами, в то время как спектры группы 2 отличаются друг от друга сильнее и имеют значимо большие коэффициенты экстинкции. Мы предполагаем, что такие отличия в спектрах обусловлены различным размером частиц в растворах, а нанодiamondы группы 1 образуют растворы с меньшими частицами, чем нанодiamondы группы 2. Данная гипотеза проверена измерением размеров агрегатов в растворе методом динамического светорассеяния. Также проверена

⁴ Название «спектры поглощения» в данном случае, как будет показано далее, достаточно условное и относится скорее к типу спектроскопии (абсорбционная), чем к процессу, происходящему с фотонами в образце.

стабильность спектров поглощения растворов от времени и установлено, что растворы нанодiamondов группы 1 начинают незначительно изменяться (на 0.01–0.05 растёт оптическая плотность в УФ диапазоне) только на 3–4 день после приготовления, а после ультразвуковой обработки (1 ч.) возвращаются в первоначальное состояние. Растворы нанодiamondов группы 2 менее стабильны (спектры изменяются в течение 1–2 дней после приготовления), но после ультразвуковой обработки они также возвращаются в первоначальное состояние.

Правомерность использования основного закона светопоглощения доказана анализом спектрофотометрических данных, который показал, что он выполняется для растворов нанодiamondов всех исследованных марок, а также всех использованных концентраций и толщин кювет. Данное утверждение проиллюстрировано табл. 42, где приведены параметры градуировочных функций $y = (k \pm \Delta k) + (b \pm \Delta b)c$, рассчитанные для всех изученных марок нанодiamondов и двух ширин кювет: 2 и 10 мм. Из-за отсутствия экстремумов в спектре поглощения выбор длин волн для построения градуировочных зависимостей в достаточной мере произволен. Мы остановились на трех: 250 нм (точка в УФ диапазоне, близкая к краю полосы поглощения нанодiamondов по литературным данным), 400 нм (нижняя граница видимого диапазона) и 488 нм (основная длина волны излучения аргонового лазера, использовавшегося для измерений на лазерном фотометре, см далее). Однако еще раз подчеркнем: при других длинах волн также возможно фотометрирование растворов нанодiamondов. Пределы обнаружения при 250 нм и в кювете 10 мм составляют от 60 нг/мл (NanoPure-G01) до 2 мкг/мл (SDND) в зависимости от марки нанодiamondов и размеров их агрегатов в растворе.

Столь хорошая и стабильная выполнимость основного закона светопоглощения позволяет утверждать, что с растворами нанодiamondов можно работать в аналитической практике как с обычными светопоглощающими веществами. Иными словами, возможно изготовление стандартных образцов с точно известной массовой концентрацией и оптической плотностью и определение концентраций неизвестных растворов методом градуировочных функций.

6.4. Спектрофотометрия тонких пленок нанодiamondов

Для минимизации влияния светорассеяния на спектры поглощения нанодiamondов мы регистрировали спектры поглощения их тонких пленок, нанесенных на подложку. В качестве подложек использовали диски из полированного оптического кварца, минимально поглощающего в исследуемом диапазоне. Пленки наносили из растворов по методике 34.

Таблица 42 — Размер агрегатов наноалмазов в растворе (определенный методом ДСР) и параметры градуировочных функций $y = (k \pm \Delta k) + (b \pm \Delta b)c$ для спектрофотометрического определения наноалмазов различных марок в растворах ($P = 0.95, n = 20$)

Марка наноалмазов	Размер (диаметр) агрегатов, нм	Длина оптического пути (мм) и длина волны (нм)	Параметры градуировочных функций				
			k	$\pm \Delta k$	b	$\pm \Delta b$	r
RUDDM	$D_1 = 13,$ $D_2 = 32$ (бимод. распр.)	2; 250	-0.004	0.007	1.242	0.01	0.99981
		10; 400	-0.005	0.006	1.106	0.01	0.99984
		10; 488	-0.01	0.02	0.544	0.03	0.99507
SDND	18*	2; 250	0.002	0.003	0.585	0.004	0.99989
		10; 400	0.006	0.002	0.423	0.002	0.99993
		10; 488	0.004	0.001	0.203	0.002	0.99983
NanoAmando	14	2; 250	0.009	0.003	0.776	0.005	0.99991
		10; 400	0.005	0.003	0.602	0.004	0.99990
		10; 488	0.004	0.002	0.304	0.003	0.99983
WND	68	2; 250	0.002	0.004	4.50	0.05	0.99980
		10; 400	0.006	0.003	6.61	0.03	0.99995
		10; 488	0.003	0.001	4.05	0.02	0.99997
NanoPure-GO1	58	2; 250	0.016	0.004	3.23	0.04	0.99970
		10; 400	0.005	0.003	5.31	0.03	0.99996
		10; 488	0.003	0.002	3.31	0.02	0.99995
УДА-ТАН	~250	2; 250	0.008	0.007	10.1	0.1	0.99972
		10; 400	0.03	0.01	17.8	0.2	0.99961
		10; 488	0.009	0.009	12.1	0.1	0.99970

* В исходном коммерческом препарате (5 мас.% раствор) средний размер составляет 6 нм.

Наноалмазы группы 1 образовывали прозрачные, тонкие, практически бесцветные покрытия, наноалмазы группы 2 давали пленки, окрашенные в цвет исходных растворов, более грубые и шероховатые на вид и ощупь. Спектры поглощения представлены на рис. 55 в координатах оптическая плотность – длина волны. В данном случае пересчет на коэффициент экстинкции невозможен, так как нельзя точно определить количество вещества, через которое прошел световой поток. Однако видно, что спектры поглощения пленок в целом не отличаются от соответствующих спектров поглощения растворов (полоса в районе 1000 нм обусловлена, как мы полагаем, поглощением адсорбированной воды, но этот вопрос требует дальнейшего изучения). Это позволяет с осторожностью, но все же предположить, что в спектрах наноалмазов присутствует значительная доля истинного поглощения.

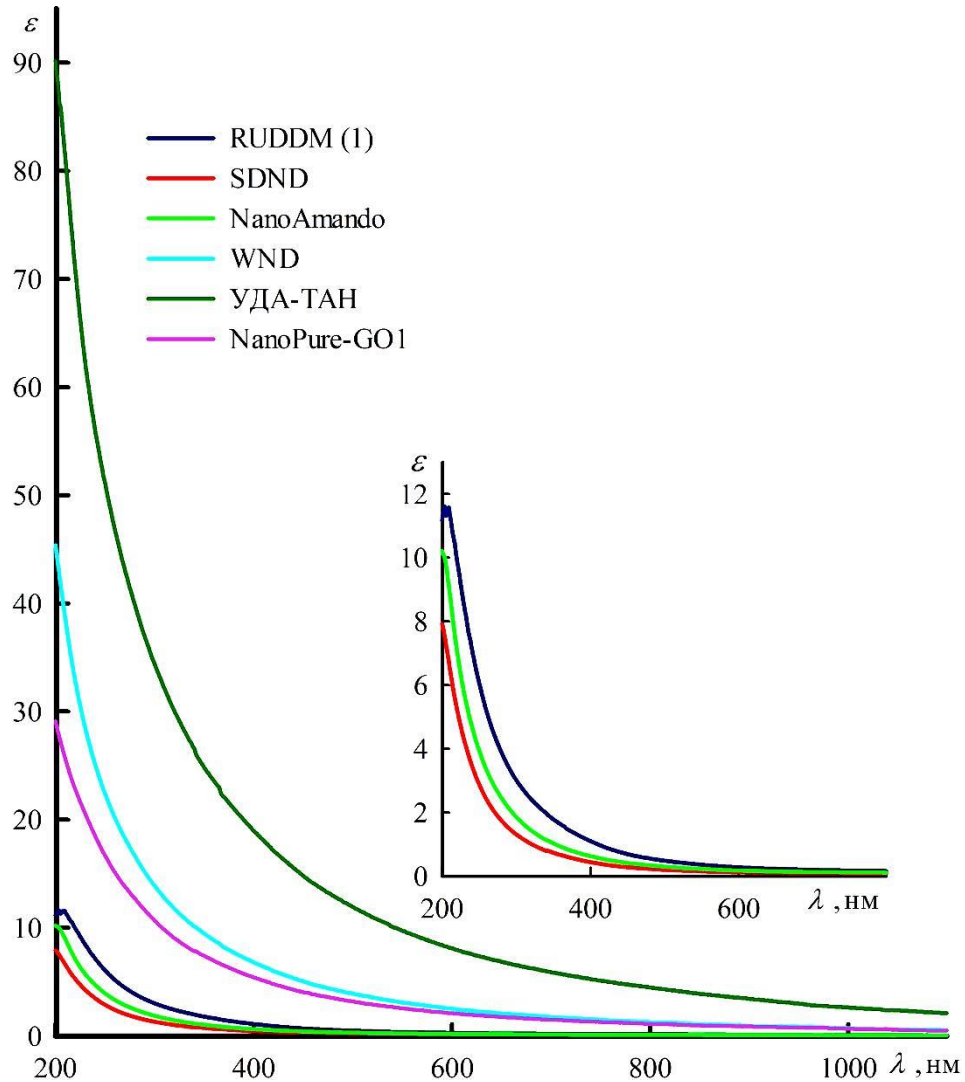


Рис. 54. Спектры поглощения растворов наноалмазов, приготовленных по методике 29, в УФ-видимой области, зарегистрированные в кварцевой кювете с оптическим путем 10 мм.

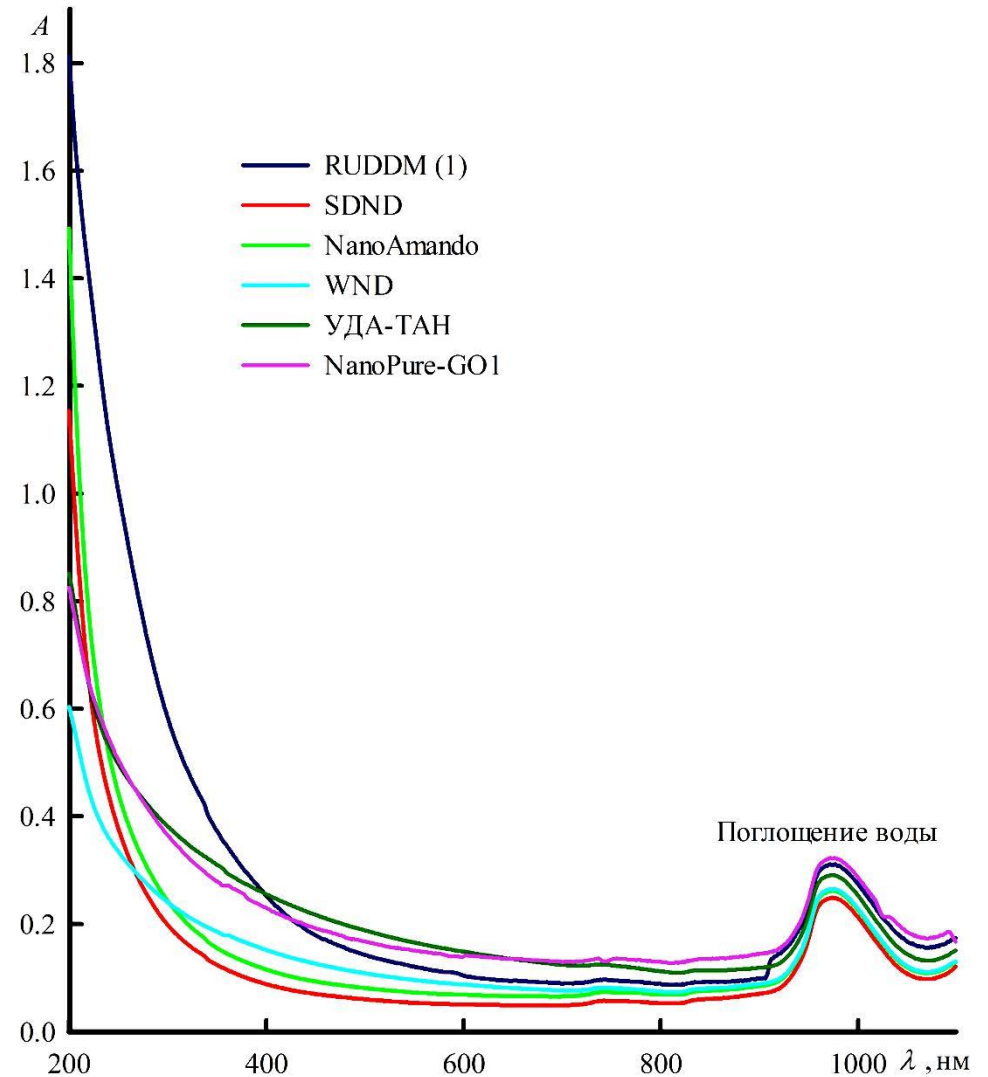


Рис. 55. Спектры поглощения пленок наноалмазов, нанесенных на кварцевую подложку по методике 34, в УФ-видимой области. Спектр пустой подложки зарегистрирован относительно воздуха, остальные спектры — относительно пустой подложки.

6.5. Изменение оптических свойств фракционированных образцов

Ранее в главе 3 были описаны эксперименты по получению фракций наноалмазов при помощи центрифугирования. Полученные фракции охарактеризовали с помощью РД и ДСК. Кроме того, из фракций в мерной колбе емкостью 10.0 мл приготовили растворы с концентрацией 1.00 мг/мл и зарегистрировали их УФ-видимые спектры на Hitachi U-2900 в кювете 2.01 мм относительно кюветы с водой. Полученные спектры представлены на рис. 56 (А), изменение оптической плотности на произвольно выбранной длине волны 250 нм — на рис. рис. 56 (Б).

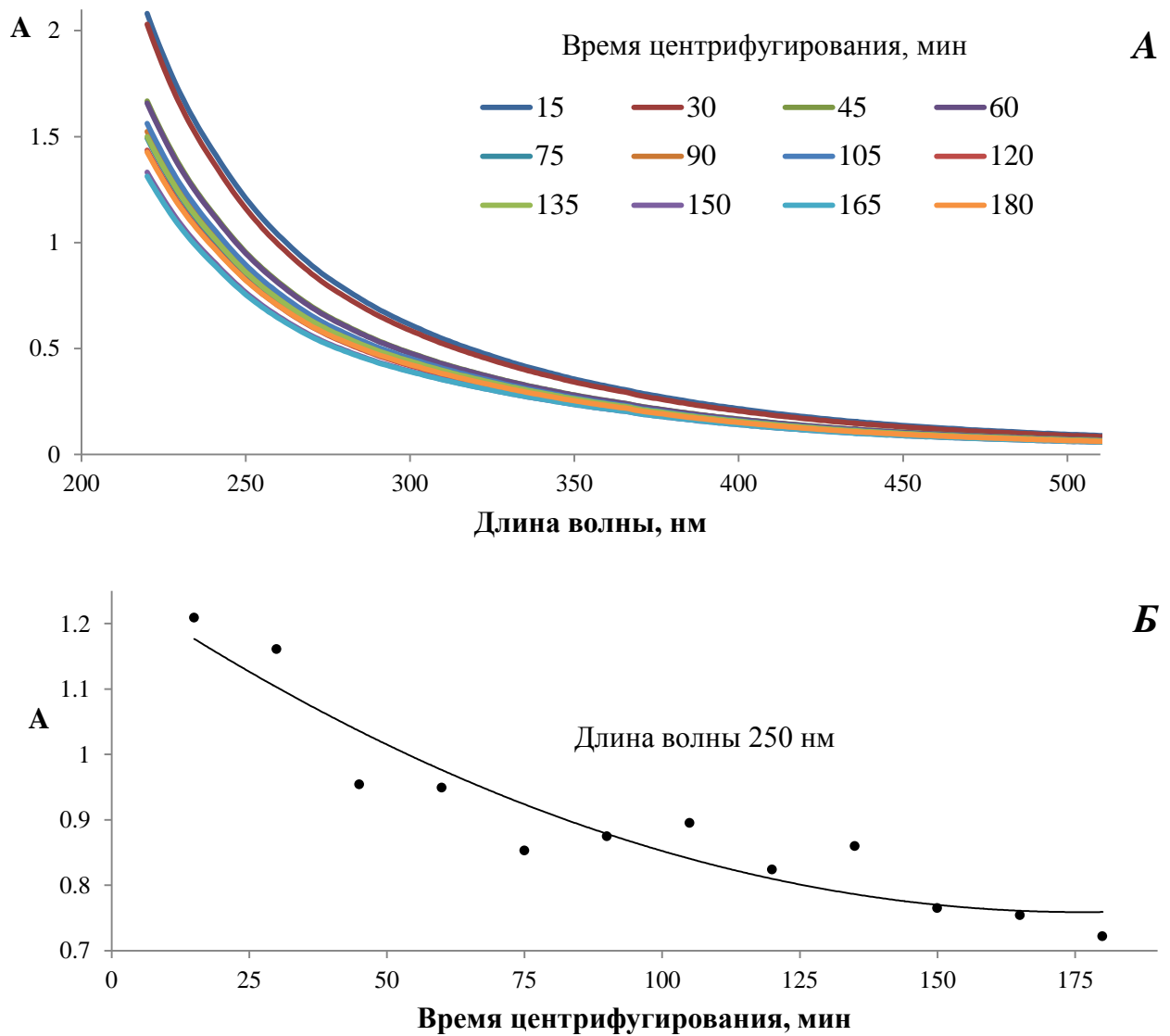


Рис. 56. (А) УФ-видимые спектры поглощения коллоидных растворов фракций наноалмазов RUDDM, растворы приготовлены из порошков с точной концентрацией 1.00 мг/л. (Б) Зависимость оптической плотности растворов от времени фракционирования на длине волны 250 нм

Из представленных спектров видно, что оптические свойства зависят от времени центрифугирования, которое, как будет показано далее в главе 7, приводит к изменению размера агрегатов в растворе.

Весьма показательно сопоставление оптических плотностей растворов фракций (с одинаковой концентрацией) с данными ДСК и РД, полученными ранее в главе 3 (см. рис. 57). Из данного рисунка видно, что результаты хорошо коррелируют друг с другом, что довольно неожиданно, учитывая совершенно различную природу аналитического сигнала с одной стороны, и структурных уровней коллоидного раствора, с другой. Тем не менее, совершенно отчетливо частицы с меньшим по размеру ОКР дают растворы с меньшими агрегатами (см. рис. 62) и меньшей оптической плотностью (т.е., с меньшей долей светорассеяния, а, значит, опять же, с меньшим размером агрегатов).

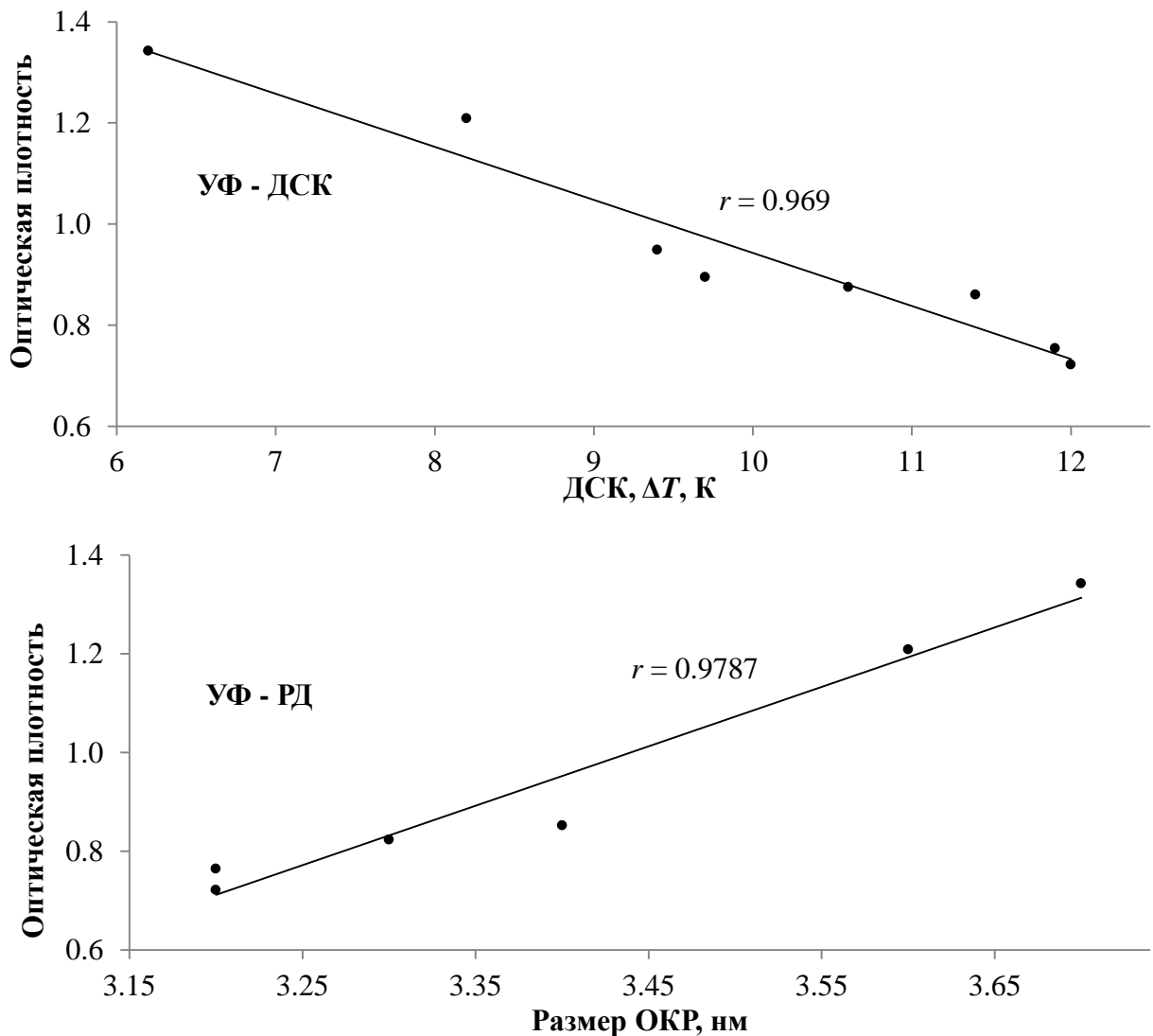


Рис. 57. Корреляции между данными УФ-видимой спектроскопии, ДСК и РД.

6.6. Определение концентрации коллоидных растворов наноалмазов при помощи лазерной фотометрии

Известно, что в классической спектрофотометрии светорассеяние часто играет негативную роль, так как отраженные лучи попадают в детектор, увеличивая сигнал, что в конечном итоге приводит к большим погрешностям измерения поглощения. Одним из способов минимизации влияния рассеянного света (но не полного его устранения) является использование излучения с высокой плотностью (лазерного), что позволяет удалить детектор на большее расстояние от образца и тем самым снизить телесный угол, под которым виден детектор. Для этих целей мы использовали один из режимов термолинзового спектрометра — режим лазерного фотометра. Так как такой режим фактически введен нами впервые, необходимо было убедиться в правильности получаемых данных и определить основные аналитические характеристики (диапазон линейности, предел обнаружения).

Для этого мы приготовили по методикам 38–40 (см. Приложение Б.) растворы фотостабильных, нефлуоресцирующих, твердых (для взятия точных навесок) красителей с известной формулой, образующих истинные молекулярные растворы и поглощающие в области излучения аргонового лазера. С этой точки наиболее подходящими оказались ферроин и генциановый фиолетовый, а также гексагидрат нитрата кобальта (соль красного цвета). Растворы ферроина мы использовали для сравнения диапазонов линейности лазерного фотометра (на основной длине волны 488 нм и максимальной мощности ~ 1 Вт) и спектрофотометра. Результаты представлены на рис. 58, из которого видно, что в указанных условиях диапазон линейности собранного в лаборатории лазерного фотометра больше, чем у серийно изготавливаемого спектрофотометра для рутинных измерений.

Затем мы зарегистрировали интенсивности излучения до и после кюветы с образцом для растворов генцианового фиолетового и нитрата кобальта на всех длинах волн аргонового и DPSS лазера (см. табл. 43) и рассчитали из них значения оптических плотностей как описано в методике 33. Полученные результаты представлены в табл. 58 и 59, а в табл. 57 даны результаты расчета параметров градуировочных функций. Кроме данных по собственно оптическим плотностям в табл. 58 и 59 приведены коэффициенты корреляции между значениями, полученными на спектрофотометре и лазерном спектрометре. Видно, что корреляция очень высокая, что говорит о неразличимости показаний обоих приборов.

Таблица 43. Мощности излучения твердотельного DPSS ($\lambda = 532$ нм) и Ag^+ (все остальные длины волн) лазеров, использовавшихся в качестве источника монохроматического излучения в лазерном фотометре

Длина волны, λ , нм	532	514.5	501.7	496.5	488
Мощность излучения P , мВт	150–170	250–300	70–80	150–160	450–550
Длина волны, λ , нм	476.5	472.7	465.8	457.9	454.5
Мощность излучения P , мВт	160–180	35–40	23–27	55–60	12–15

Аналогичные процедуры были проделаны и для растворов наноалмазов RUDDM (1), результаты представлены в табл. 57 и табл. 59. В этом случае мы также наблюдаем высокие коэффициенты корреляции между данными спектрофотометра и лазерного фотометра и линейность данных.

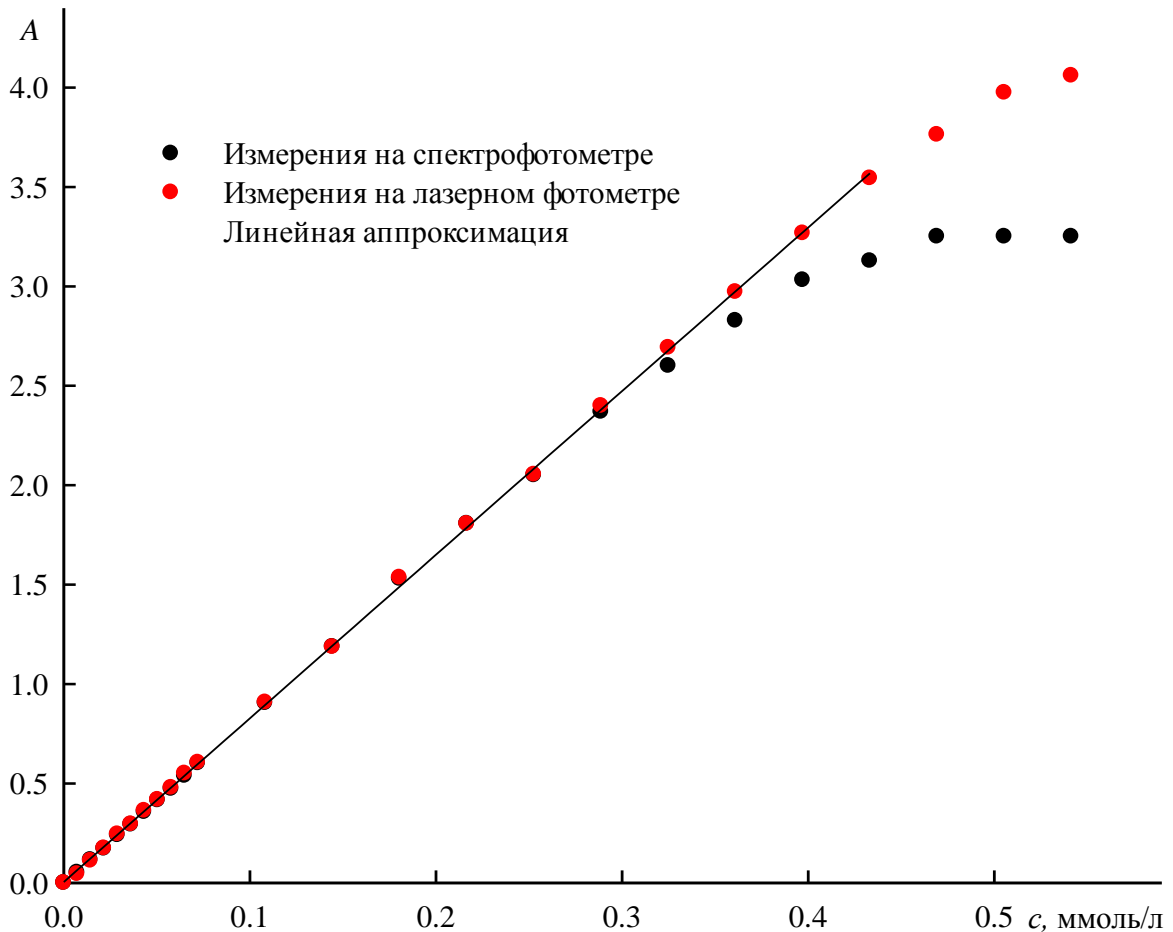


Рис. 58. Сравнение диапазонов линейности градуировочных функций спектрофотометра и лазерного фотометра на основе термолинзового спектрометра, на примере растворов ферроина в воде. Длина волны $\lambda = 488$ нм, мощность индуцирующего Ag^+ лазера $P \sim 1$ Вт.

К сожалению, по техническим причинам нам не удалось провести эксперимент с системой, обладающей сопоставимой с наноалмазами дисперсностью но при этом большим светорассеянием и гарантированно малым поглощением для демонстрации отличий в сигналах спектрофотометра и лазерного фотометра.

6.7. Определение концентрации коллоидных растворов наноалмазов при помощи стационарных термолинзовых измерений

В отличие от фотометрии, даже в лазерном варианте не исключаяющей влияния рассеянного света, в термолинзовой спектроскопии возможно получение сигнала только благодаря поглощению [294]. Это обуславливается иным принципом генерации аналитического сигнала: он генерируется за счет нагрева образца, что невозможно без поглощения излучения и последующей тепловой диссипации энергии. Поэтому в случае рассеивающей, но непоглощающей среды, термолинзовый сигнал будет малым или близким к нулю.

Готовили ряд растворов наноалмазов RUDDM по методике 31 и регистрировали их термолинзовые сигналы и оптические плотности при длине волны термолинзового спектрометра 488.0 нм. Полученные градуировочные зависимости (для термолинзового спектрометра и спектрофотометра соответственно) имеют вид (c в мг/мл):

$$y = (5.4 \pm 0.3) \times c + (0.04 \pm 0.03) \quad (P = 0.95, n = 15, r = 0.9962)$$

$$y = (0.51 \pm 0.01) \times c + (0.006 \pm 0.001) \quad (P = 0.95, n = 17, r = 0.9993).$$

Соответствующие пределы обнаружения составляют 2 мкг/мл ($P_i = 150$ мВт, $\lambda = 488$ нм, апертура 2) и 10 мкг/мл ($\lambda = 488$ нм).

Так как термолинзовая спектрометрия — силовой метод, то снижение предела обнаружения возможно за счет увеличения мощности индуцирующего излучения. Для определения минимальной концентрации, определяемой из термолинзовых данных, строили градуировочные зависимости для наноалмазов марки SDND как наиболее ценных с точки зрения медицинских и биологических задач (где актуально определять вещества на уровне следовых концентраций). Рабочие растворы готовили по методике 32. Полученная градуировочная функция ($P_i = 500$ мВт, $\lambda = 488$ нм, апертура 6) имеет вид:

$$y = (14.0 \pm 0.6) \times c + (0.04 \pm 0.02) \quad (P = 0.95, n = 22, r = 0.9958).$$

Предел обнаружения наноалмазов марки SDND составляет 0.6 мкг/мл, что сопоставимо с пределом обнаружения в данных условиях, например, ферроина — типичного комплексного соединения, образующего истинные молекулярные растворы. Плотность кристаллического алмаза составляет 3.5 г/см³. Если принять плотность кластера наноалмазов за 3.0 г/см³, а форму кластера принять сферической, то зная средний размер кластера SDND (см. главу 7), можно оценить предел обнаружения в част/мл. Объем 18-нм частицы равен 3052 нм³, тогда предел обнаружения наноалмазов SDND при помощи ТЛС составляет 6×10^{10} част/мл. Для коллоидного раствора RUDDM, имеющего средний размер агрегатов около 32 нм, эти величины составляют 4×10^{10} част/мл для ТЛС и 20×10^{10} част/мл для спектрофотометрии.

6.8. Фототермические и оптоакустические спектры коллоидных растворов наноалмазов

Одним из недостатков классической термолинзовой спектроскопии является ограниченность и небольшое число линий, доступных для проведения измерений. Это обстоятельство ограничивает информативность фототермики по сравнению с фотометрией. Появление оптических параметрических осцилляторов (ОПО) как источников возбуждения в лазерной спектроскопии открывает новые возможности для фототермической спектроскопии [295-299]. В нашем исследовании для изучения спектров поглощения наноалмазов мы использовали многоволновой фототермический и оптоакустический спектрометр с ОПО, которые могут дать дополнительную информацию о природе (истинное поглощение, рассеяние или их сумма) спектров наноалмазов.

Проведенные для коллоидных растворов измерения, представленные на рис. 59, показали, что спектр поглощения в диапазоне 400–700 нм, рассчитанный из оптоакустических данных, незначимо отличается от спектра, полученного при помощи спектрофотометра. Фототермические данные аналогичны. Поскольку и оптоакустические, и термолинзовые измерения гораздо менее подвержены влиянию светорассеяния, чем фотометрические, можно утверждать, что спектры растворов наноалмазов хотя и очень похожи по форме на спектры рассеяния, представляют собой практически истинные спектры поглощения.

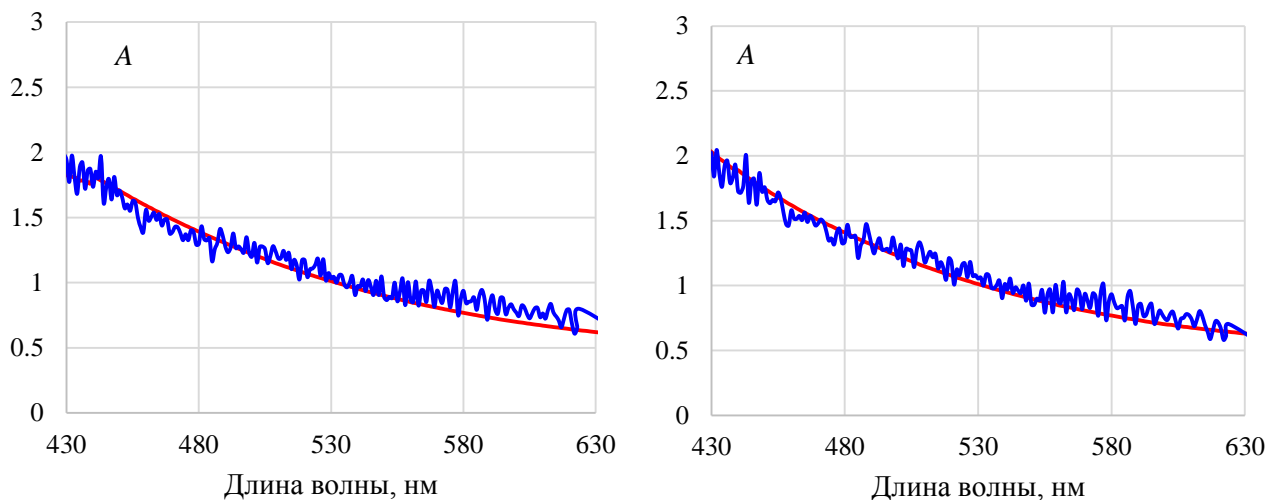


Рис. 59. Спектры поглощения наноалмазов в видимой области, полученные с помощью традиционной спектрофотометрии (красная линия) и рассчитанные из оптоакустических измерений (синяя линия). Представлены спектры для образцов RUDDM (слева) и SDND (справа).

Полученные данные также согласуются с результатами фототермического и оптоакустического трехмерного сканирования, а также времяразрешенными кривыми, приведенными в главе 7.

6.9. Заключение из главы 6

Таким образом, показано, что при помощи СФ и ТЛС возможно определение наноалмазов в водных растворах (пределы обнаружения СФ — 10 мкг/мл и ТЛС — 0.6 мкг/мл), что может быть востребовано как в фундаментальных физико-химических, так и в медицинских и биологических исследованиях этих систем. Правомерность использования основного закона светопоглощения доказана анализом спектрофотометрических данных, который показал, что он выполняется для растворов наноалмазов всех исследованных марок, а также всех использованных концентраций и толщин кювет, что позволяет работать с растворами наноалмазов в аналитической практике как с обычными светопоглощающими веществами. Иными словами, возможно изготовление стандартных образцов с точно известной массовой концентрацией и оптической плотностью и определение концентраций неизвестных растворов методом градуировочных функций. Спектры растворов наноалмазов не изменяются в течение длительного времени, поэтому возможно изготовление стандартных растворов.

ГЛАВА 7. Определение размеров кластеров в растворах наноалмазов

В большинстве современных биологических и медицинских задач использования наноалмазов основную роль играют формы наноалмазных материалов, способные образовывать водные коллоидные растворы, прежде всего устойчивые. Получение и физико-химические исследования подобных форм представляют особый интерес, и им посвящено большое число работ (см. главу 1). Однако для решения этой задачи к началу работы не были привлечены все методы, которые могут быть использованы для решения этой задачи — в частности, термооптическая спектроскопия, которая может служить источником информации одновременно о светопоглощении и тепловых (и размерных) характеристиках объектов, но ранее не использовавшаяся для углеродных наноматериалов. Кроме того, анализ литературы именно в этой области (глава 1) показывает достаточную несогласованность данных, вызванную, весьма вероятно, использованием очень узкой выборки наноалмазных материалов. В результате, очень сложно как оценить возможности разных методов для исследования коллоидных свойств наноалмазов, так и проводить полноценные корреляции между коллоидными и другими свойствами этих материалов.

В результате, задача исследований, описанных в данной главе, заключалась в оценке размеров агрегатов наноалмазов в водных дисперсиях различными методами и установлении корреляции между размерами частиц в порошках (глава 3) и размерами агрегатов в водных дисперсиях и между размерами агрегатов в коллоидных растворах и устойчивостью этих растворов на возможно большей выборке объектов с разными свойствами.

7.1. Материалы и методы

Исследования, описанные в данной главе, выполнены с помощью комплекса методов измерения размеров — динамического светорассеяния (фотонно-корреляционной спектроскопии), малоуглового рассеяния нейтронов и фототермической спектроскопии, причем в качестве основного использовали ДСР. Для оценки устойчивости коллоидных растворов к агрегации использовали величины дзета-потенциалов, для чего использовали метод лазерной доплеровской анемометрии с регистрацией сдвига фаз (PALS), позволяющий достигать высокой точности определения и работать с поглощающими растворами. Краткая характеристика метода МУРН и PALS приведены в Приложении В.

7.1.1. Оборудование

Измерение спектров динамического светорассеяния проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS («Malvern Instruments», Великобритания); дзета-потенциала — на приборе

Brookhaven Omni («Brookhaven Instruments Corporation», США). Принцип работы анализатора дзета-потенциала, использованного в данной работе, приведен в Приложении В. Для термолинзовых измерений использовали термолинзовый спектрометр и термолинзовый/оптоакустический микроскоп, описанные в главе 6. Измерение спектров малоуглового рассеяния нейтронов осуществляли на установке ЮМО Лаборатории нейтронной физики им. Франка (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия). Принцип работы анализатора дзета-потенциала приведен в Приложении В.

7.1.2. Описание установки ЮМО для измерения МУРН

Установка ЮМО схематически представлена на рис. 60 (<http://flnp.jinr.ru/400/>). Основные параметры установки ЮМО приведены в табл. 44. Мониторный счетчик падающего пучка нейтронов используется как для нормировки измеряемых спектров, так и для контроля за ходом эксперимента. Детектор прямого пучка, расположенный за детектором рассеяния, может измерять коэффициент прохождения пучка через рассеиватель и применяется в случае сильно рассеивающих и сильно поглощающих образцов, когда стандартная процедура работает с недостаточной точностью.

Таблица 44 — Основные параметры установки ЮМО

Параметр	Значение
Поток на образце (тепловые нейтроны)	$(5 \times 10^6 - 2.3 \times 10^7)$ н/(с/см ²)
Используемые длины волн	0.5 Å – 8 Å
Q-диапазон (две позиции детектора)	$8 \times 10^{-3} - 0.5$ Å ⁻¹
Диапазон исследуемых размеров	500 – 10 Å ⁺
Интенсивность (абсолютные единицы – минимальный уровень)	0.01 см ⁻¹
Стандарт для калибровки	Ванадий в процессе эксперимента
Размер пучка на образце	5 – 22 мм ²
Коллимационная система	Аксиальная, есть возможность изменять размеры
Детектор (рассеянных нейтронов)	He ³ -наполненный, собственного изготовления, 8 независимых нитей, позиционно-чувствительный детектор
Детектор (прямого пучка)	⁶ Li-конвертор (собственного изготовления)
Позиция образца	в специальном боксе в воздухе

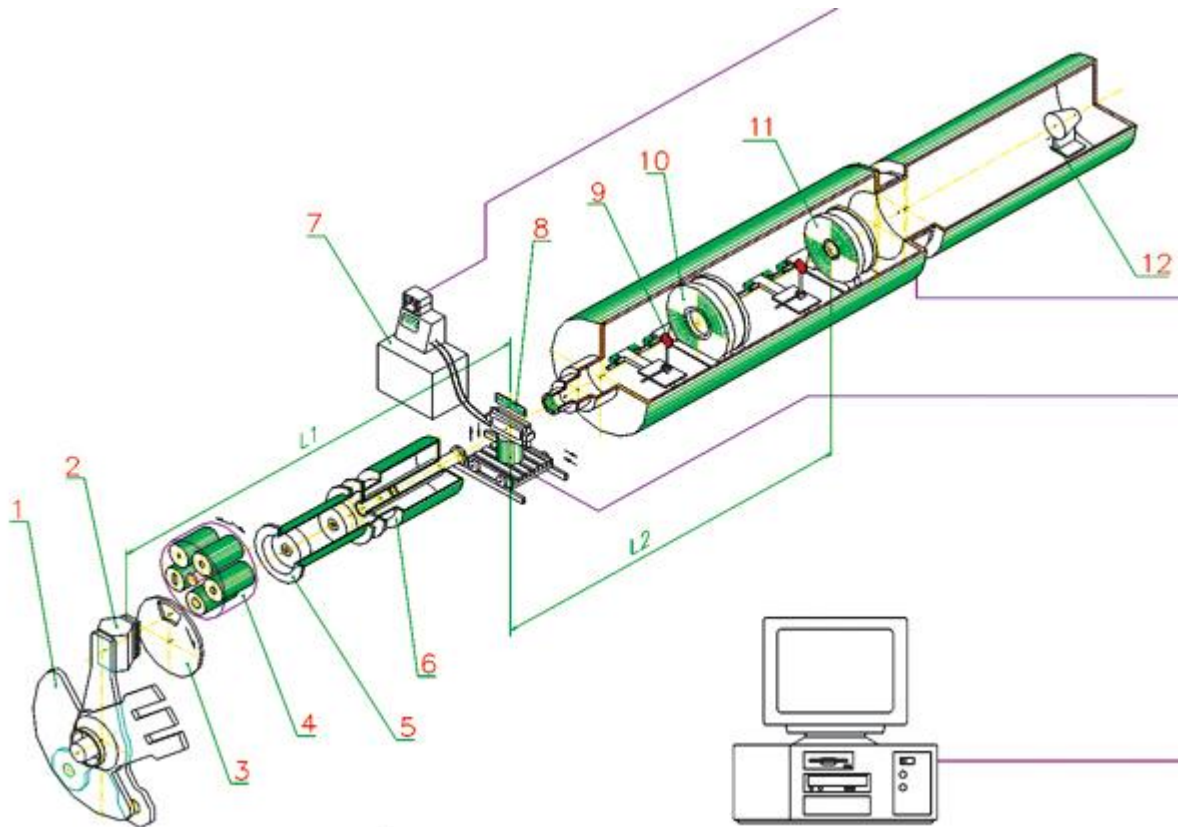


Рис. 60. Схема установки ЮМО. Цифрами обозначены: 1 – два отражателя; 2 – зона реактора с водяным замедлителем; 3 – прерыватель; 4 – первый коллиматор; 5 – вакуумная труба; 6 – второй коллиматор; 7 – термостат; 8 – стол образцов; 9 – ванадиевый стандарт; 10 – кольцевой детектор; 11 – позиционно-чувствительный детектор "Волга"; 12 – детектор прямого пучка.

7.1.3. Теоретические основы оценки устойчивости дисперсных систем

Одной из важнейших характеристик коллоидных растворов нанодiamondов является их устойчивость (стабильность). Устойчивость дисперсных систем - это способность дисперсной фазы сохранять во времени постоянство дисперсности частиц и состояние равномерного распределения их во всем объеме дисперсионной среды. Как и для других коллоидных систем, устойчивость золей нанодiamondов представляет собой многофакторную величину. В дисперсных системах различают устойчивость седиментационную (кинетическую) и агрегативную [300].

Седиментационная устойчивость – это устойчивость к оседанию дисперсной фазы под действием силы тяжести. Факторами этой устойчивости являются: размер и плотность частиц дисперсной фазы, способность участвовать в броуновском движении; вязкость и плотность дисперсионной среды. При постоянстве дисперсионной среды, наибольшее значение играет размер частиц, поэтому золи (с размерами частиц 100 нм) как правило, седиментационно устойчивы, а суспензии (с размером частиц более 1 мкм) седиментационно неустойчивы.

Способность к седиментации выражают через константу седиментации, которая определяется скоростью оседания частиц, таким образом, мерой седиментационной устойчивости является величина, обратная константе седиментации [301].

Агрегативная устойчивость – это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации - объединению частиц в более крупные агрегаты, т.е. способность сохранять неизменными свои размеры. Признаком агрегативной устойчивости систем служит неизменность распределения агрегатов по числу «первичных» частиц в них. Для этого требуется существование таких сил отталкивания между сближающимися частицами, которые способны помешать слипанию под действием сил молекулярного притяжения. Обще условие термодинамического равновесия при этом может и не выполняться [300]. Агрегативную устойчивость обеспечивают два основных фактора: электростатический и адсорбционно-сольватный. Адсорбционно-сольватный барьер защиты определяется наличием на поверхности противоионов диффузного слоя гидратных оболочек ориентированных диполей воды с большой плотностью, вязкостью и упругостью. Электростатический фактор защиты обусловлен наличием двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы и определяется величиной ζ -потенциала (создает электростатические силы отталкивания) и, таким образом, ζ -потенциал может служить мерой агрегативной устойчивости. Тогда в зависимости от значения ζ -потенциала можно условно оценить агрегативную устойчивость коллоидной системы (таблица 45)[302, 303].

Таблица 45 — Стабильность коллоидных растворов (гидрозолей) в зависимости от величины ζ -потенциала

ζ -потенциал, мВ	Стабильность коллоидного раствора
от 0 до ± 5 ,	Быстрая коагуляция
от ± 10 до ± 30	Низкая стабильность
от ± 30 до ± 40	Умеренная стабильность
от ± 40 до ± 60	Высокая стабильность
Более ± 61	Превосходная стабильность

Разумеется, приведенное разделение устойчивости коллоидных систем в зависимости от значения ζ -потенциала является дискуссионным и не охватывает всей сложности взаимодействий частиц в таких системах. Тем не менее, в данной работе мы в связи с отсутствием иных наглядных количественных величин оценили стабильность коллоидных растворов на основе нашей коллекции наноалмазов именно с использованием значений ζ -потенциала.

7.1.4. Обработка результатов измерений

Регистрацию и обработку спектров ДСР проводили с помощью программного обеспечения Malvern Dispersion Technology Software версии 5.10. Регистрацию и обработку результатов измерения дзета-потенциала проводили с помощью программного обеспечения Brookhaven Particle Solutions. Расчет параметров времяразрешенных кривых выполнен при помощи Wolfram Mathematica 8. Для сбора и обработки данных микро-термолинзовых и микро-оптоакустических измерений разработана специальная прикладная программа, реализованная на языке программирования C++, версия 5 (Borland Corp., США).

7.1.5. Методики

Методика 35. Приготовление водных дисперсий наноалмазов для измерения ДСР и ζ -потенциалов

Точную навеску порошка наноалмазов (50.0 ± 0.1) мг помещали в полипропиленовую мерную колбу объемом (50.00 ± 0.12) мл, добавляли около 30 мл деионизированной воды и перемешивали. Суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 5–6 ч, затем охлаждали и разбавляли деионизированной водой до метки.

Методика 36. Измерение размеров агрегатов в коллоидных растворах с помощью ДСР

Полученный по методике 35 (см. выше) коллоидный раствор помещали в акриловую кювету 10×10 мм и регистрировали спектры ДСР при параметрах, указанных в табл. 46. Полученные данные обрабатывали в ПО прибора.

Методика 37. Измерение дзета-потенциалов коллоидных растворов

Полученный по методике 35 (см. выше) коллоидный раствор помещали в акриловую кювету 10×10 мм и регистрировали дзета-потенциалы растворов при параметрах, указанных в табл. 47. Полученные данные обрабатывали в ПО прибора.

Таблица 46 — Параметры регистрации спектров ДСР

Параметр	Значение
Угол регистрации рассеянного света	173° (обратное отражение)
Число отдельных измерений для одного образца	5
Число сканирований в рамках одного измерения	10
Длительность накопления сигнала одного сканирования, с	15
Задержка между отдельными измерениями, с	0
Время уравнивания образца, мин	1
Показатель преломления частиц	1.450
Поглощение частиц	0.001
Показатель преломления среды (вода)	1.333
Температура во время измерений, $^\circ\text{C}$	25

Таблица 47 — Параметры регистрации дзета-потенциала

Параметр	Значение
Число отдельных измерений для одного образца	5
Число циклов	50
Длительность накопления сигнала одного сканирования, с	15
Задержка между отдельными измерениями, с	0
Время уравнивания образца, с	30
Напряжение, В	авто
Частота, Гц	авто
Показатель преломления среды (вода)	1.333
Температура во время измерений, °С	25

7.2. Оценка размеров кластеров наноалмазов с помощью метода динамического светорассеяния

Как мы видели из предыдущих исследований, коллоидные и спектральные свойства различных наноалмазов отличаются друг от друга, однако можно выделить две основные группы: образующие стабильные высококонцентрированные коллоидные растворы и не образующие таковых. Известно, что на способность частиц образовывать коллоидные растворы влияют не только состояние их поверхности, но и размер. Поэтому зарегистрировали спектры динамического светорассеяния для всех приготовленных растворов. Результаты измерений представлены на рис. 61. Из них видно, что растворы SDND, взятые непосредственно из коммерческой упаковки, содержат кластеры наименьших размеров, затем идут NanoAmando и SDND, использованные для всех экспериментов, затем RUDDM (1) с бимодальным распределением, NanoPure GO1 и WND. Коллоидные растворы образцов УДА-ТАН, УДА-СТП, УДАГ, УДА-С, УДА-С-ГО, УДА-СП, УДА-ГО-СП, УДА-ГО-СП-М1, УДА-ГО-СП-М2, UDD-Alit, UDD-NanoGroup образуют грубодисперсные системы с размером частиц более 100 нм и очень широким распределением, вплоть до микрометров.

Как и в случае УФ-видимых спектров можно выделить группу 1 и 2, заметно отличающихся размером кластеров. Исходя из этих данных мы связываем наблюдавшееся ранее отличие в коэффициентах экстинкции в УФ-видимых спектрах и разный вид пленок с различным размером кластеров. Поэтому вкладом светорассеяния в общий вид спектров поглощения растворов наноалмазов нельзя пренебрегать.

К сожалению, метод ДСР имеет ряд серьезных недостатков, ограничивающих его возможности. Во-первых, при обработке сигналов используются сложные алгоритмы и уравнения теории Эйнштейна, оперирующие сферическими частицами. Ясно, что коллоидные частицы далеко не всегда имеют такую форму. Во-вторых, для расчетов нужно знать показатель преломления и вязкость среды, окружающей частицу. Обычно используют макроскопические

параметры растворителя, однако многие исследования показывают, что вязкость и показатель преломления около частицы могут значительно отличаться от таковых в чистом растворителе.

В-третьих, свет сильнее всего рассеивается на больших частицах, что может привести к совершенно неправильному результату, если: большая часть излучения рассеется на небольшом количестве крупных частиц. Поэтому нужно принимать меры по обеспыливанию раствора и удалению из него крупных агрегатов, что на практике сделать весьма затруднительно. Для преодоления этого недостатка в алгоритмы расчета распределения размеров иногда вводят математические коррекции. В данном исследовании такие возможности ПО были использованы, однако они не привели к существенному изменению параметров распределений.

7.3. Сопоставление данных ДСР и ДСК

Ранее в главе 3 мы провели ряд исследований по фракционированию коллоидных растворов наноалмазов, в результате чего получили фракции с различным размером ОКР, а также различными ДСК параметрами. На рис. 62–64 представлены спектры коллоидных растворов полученных фракций. На 62 видно постепенное уменьшение размеров агрегатов по мере увеличения длительности фракционирования, что может объяснять уменьшение светорассеяния и приводить к зависимости, изображённой на рис. рис. 56 (Б). Из данных рис. 63 видно, что в свежем растворе, после центрифугирования и в растворе, приготовленном после высушивания и перерастворения размер агрегатов практически одинаков. Несколько меньший размер во втором случае объясняется тем, что концентрация раствора здесь выше, чем в случае только что центрифугированного, а, значит, сигнал от малых частиц более выражен. Из данных рис. 63 и 64 следует, что длительное центрифугирование позволяет добиться агрегатов очень малого размера, состоящих из нескольких отдельных кристаллов. А из рис. 65 кроме того следует, что ультрацентрифугирование и центрифугирование позволяют в пределе получить фракции с примерно одинаковым, возможно, предельно малым размером агрегатов.

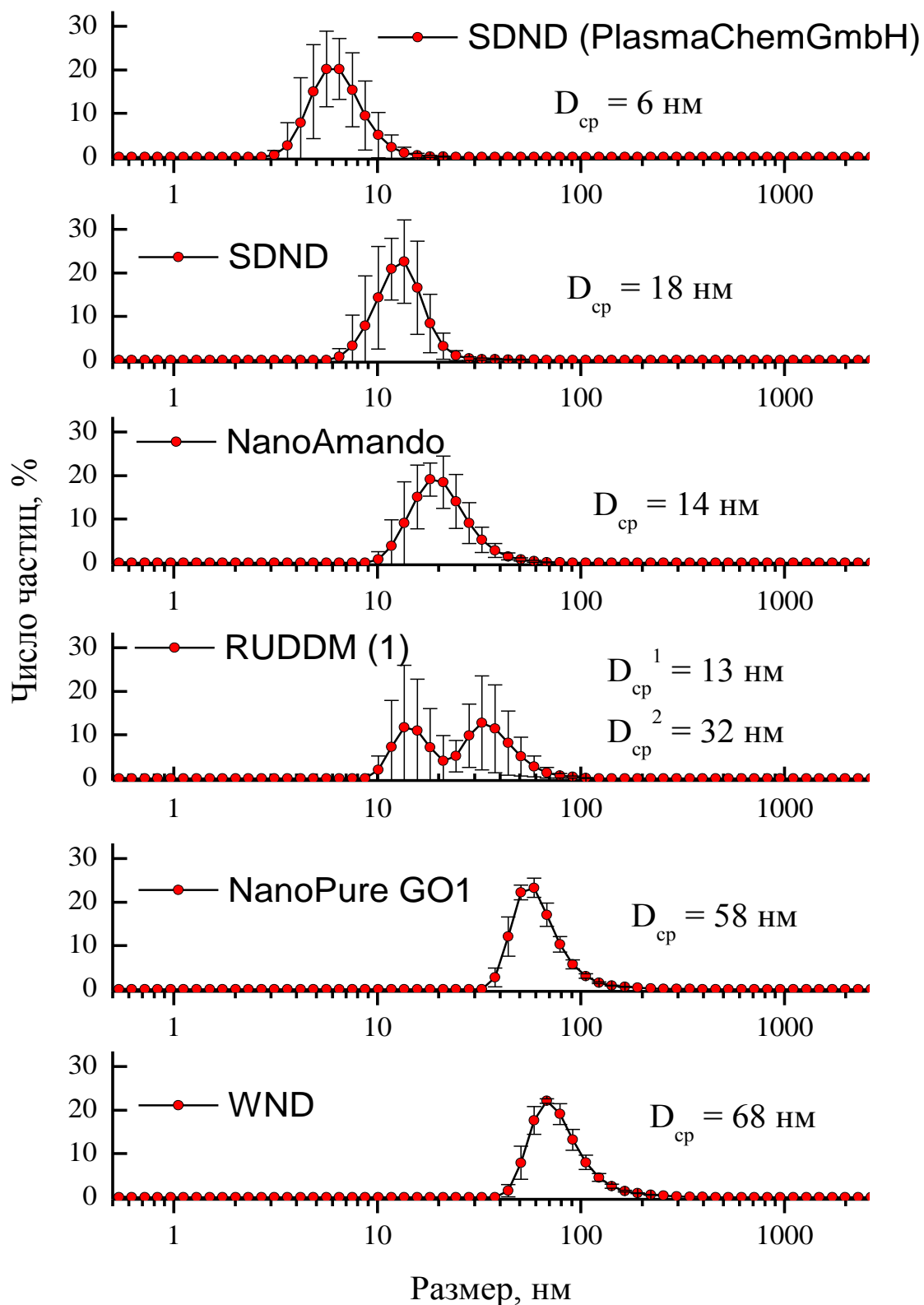


Рис. 61. Спектры динамического светорассеяния, зарегистрированные для растворов, приготовленных по методике 35 кроме SDND (PlasmaChemGmbH), раствор которого был взят непосредственно из коммерческой свежескученной бутылки.

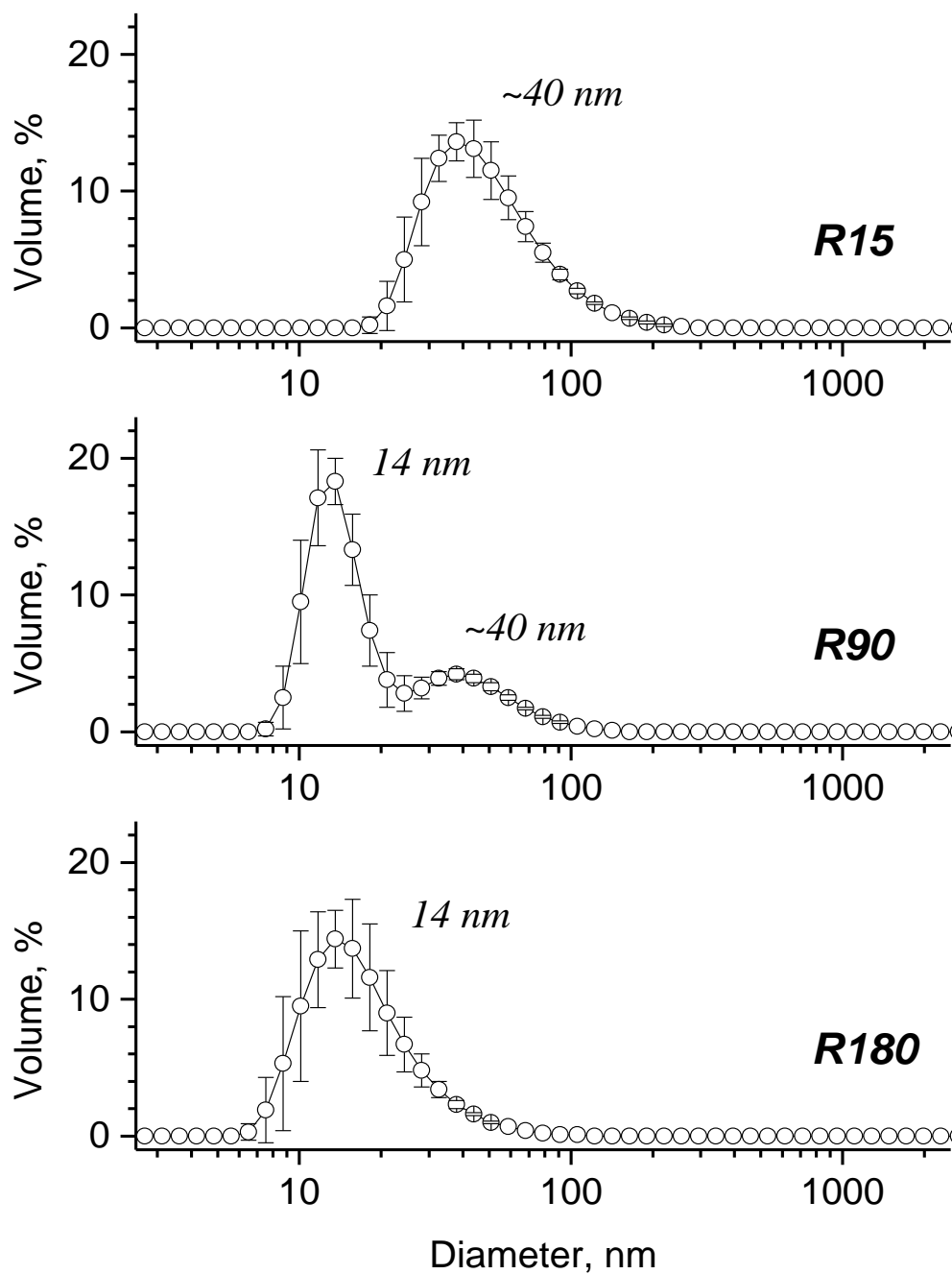


Рис. 62. Спектры динамического светорассеяния коллоидных растворов фракций наноналмазов RUDDM, растворы приготовлены из порошков с точной концентрацией 1.00 мг/л после 5, 90 и 180 минут центрифугирования

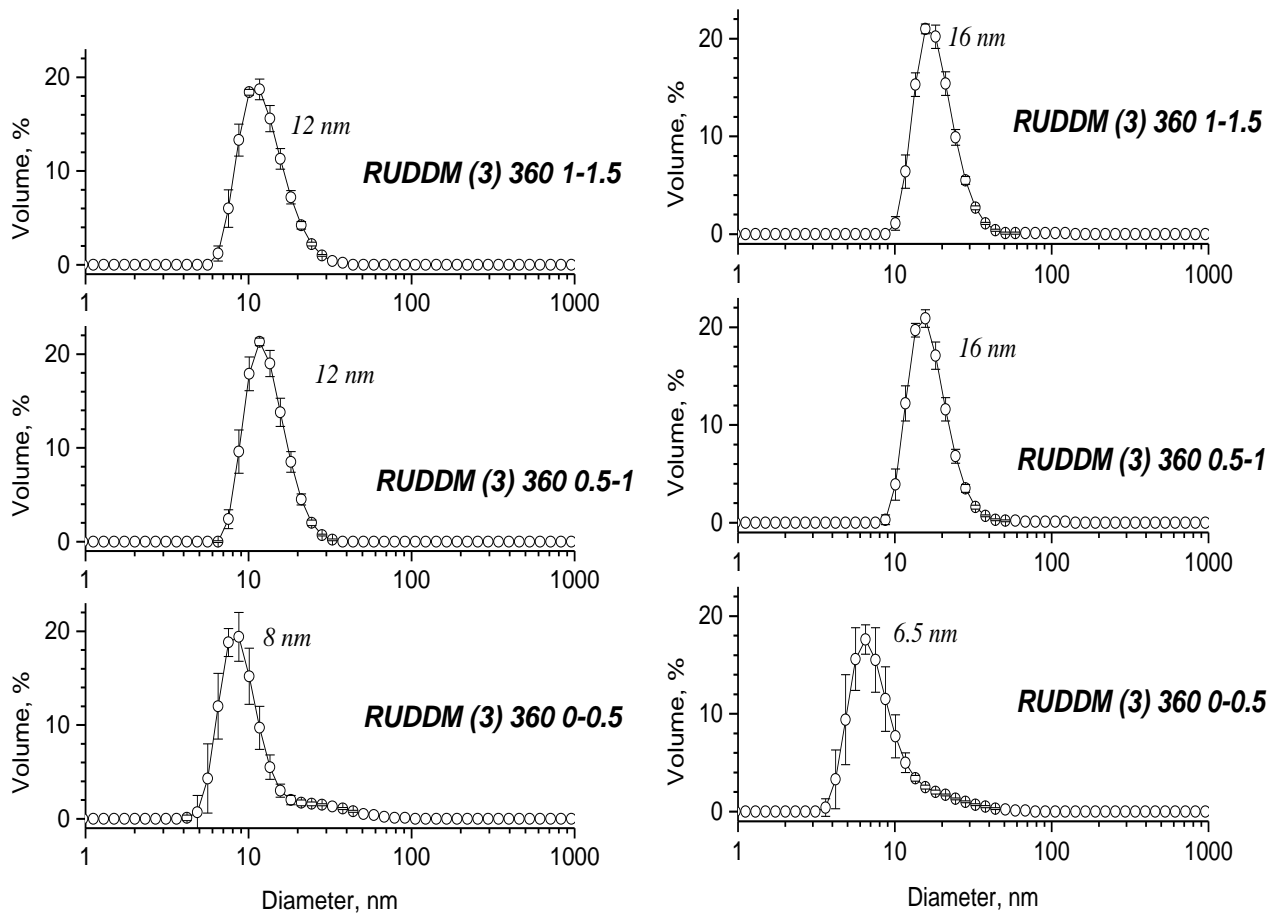


Рис. 63. Спектры динамического светорассеяния коллоидных растворов фракции наноалмазов RUDDM из слоев 0–0.5; 0.5–1 и 1–1.5 мл от верха эппендорфа (при суммарном объеме 2 мл) после 360 минут центрифугирования. Растворы приготовлены без высушивания, измерения проводили непосредственно после центрифугирования, раствор слоя 2 разбавили в 10 раз (диаграммы слева). Растворы приготовлены из предварительно высушенных фракций с точной концентрацией 1.00 мг/л (диаграммы справа).

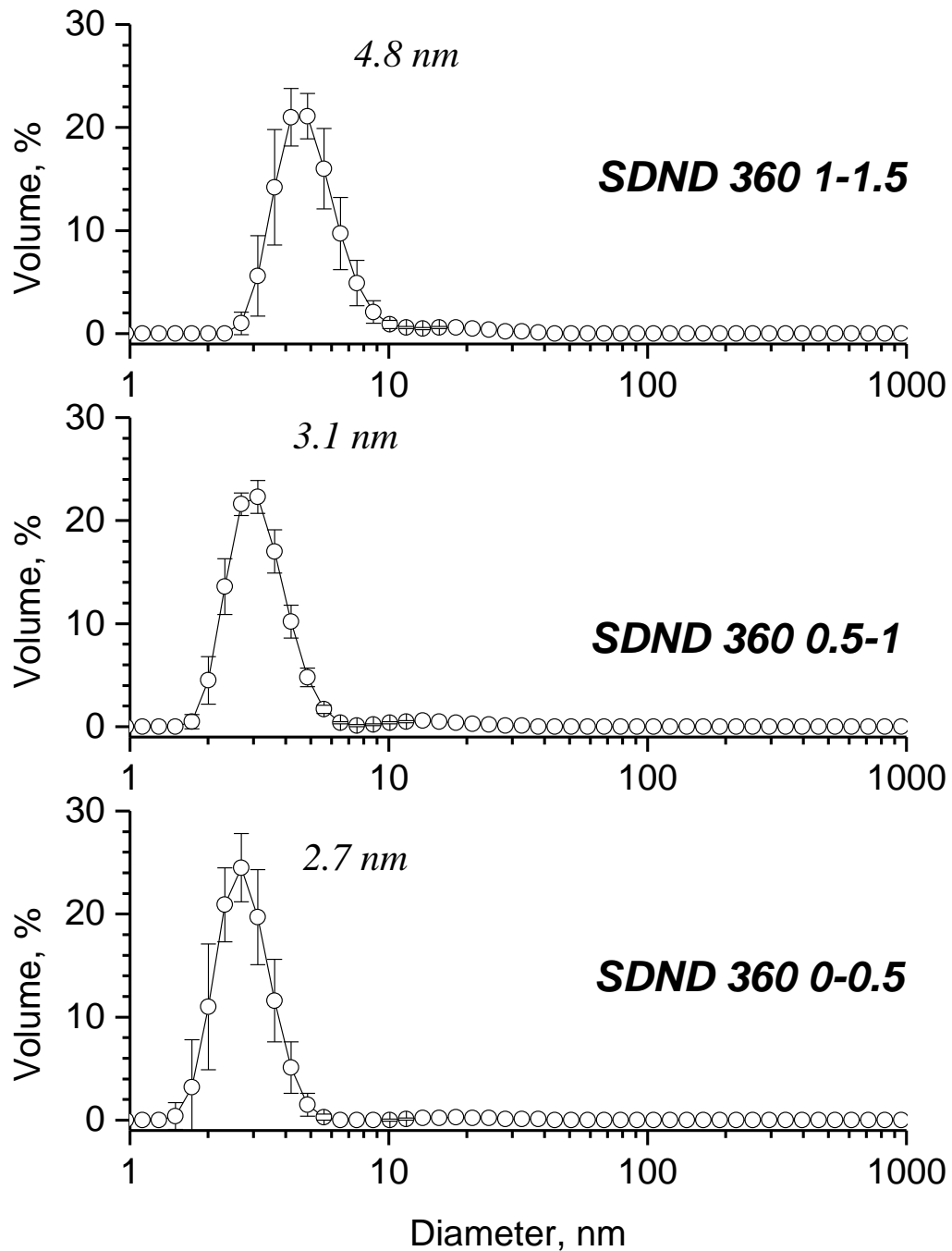


Рис. 64. Спектры динамического светорассеяния коллоидных растворов фракции наноалмазов SDND из слоев 0–0.5; 0.5–1 и 1–1.5 мл от верха эппендорфа (при суммарном объеме 2 мл) после 360 минут центрифугирования. Растворы приготовлены без высушивания, измерения проводили непосредственно после центрифугирования, раствор слоя 2 разбавили в 10 раз.

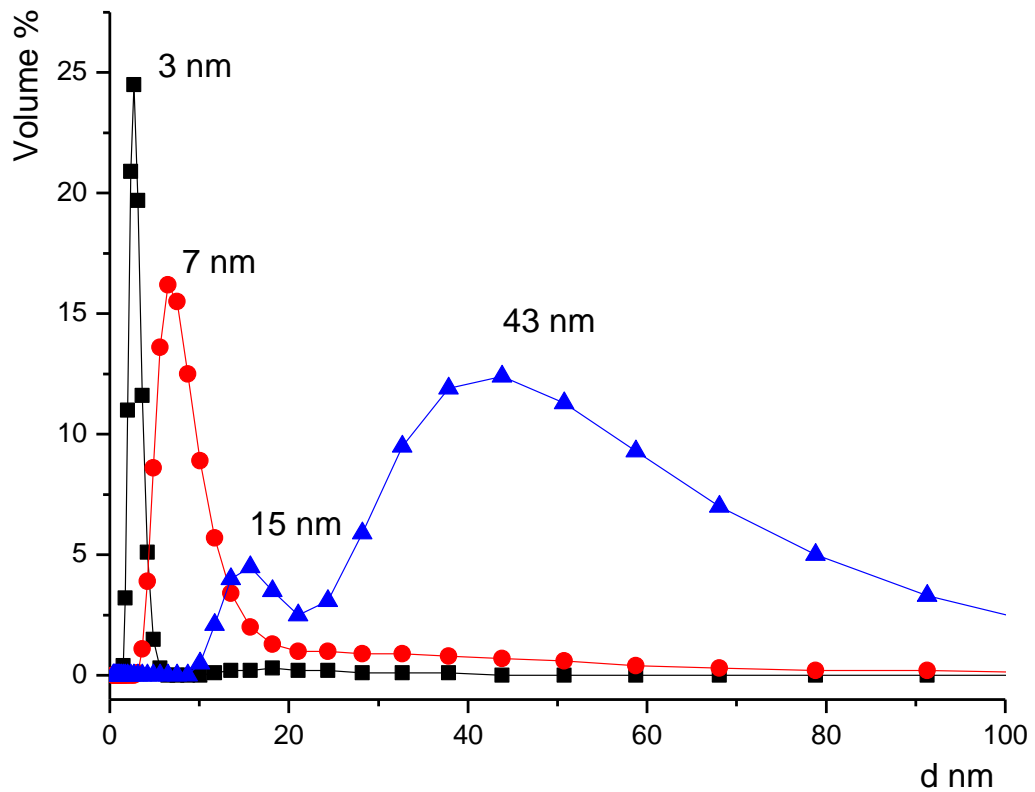


Рис. 65. Спектры ДСР для исходного наноалмаза RUDDM (синяя линия), фракции после 45 мин. ультрацентрифугирования (красная линия) и 90 мин ультрацентрифугирования (черная линия). ДСК параметр для последней фракции составил $\Delta T = 20\text{K}$.

В целом результаты и выводы из данных ДСР полностью коррелируют с ранее полученными: фракционирование агрегатов приводит к выделению частиц с меньшим размером кристаллитов.

7.4. Оценка дзета-потенциалов кластеров наноалмазов с помощью метода PALS

Как уже много раз упоминалось ранее, все образцы наноалмазов существенным образом различаются по своей способности самопроизвольно образовывать стабильные коллоидные растворы. В настоящее время дзета-потенциал практически единственной количественной характеристикой, позволяющей более-менее надежно судить о стабильности коллоидной системы. Результаты измерений ζ -потенциала, ранжированные от наиболее отрицательных до наиболее положительных приведены в таблице 48. Видно, что те образцы, которые ранее мы отнесли к «группе 1» легко самопроизвольно образующих коллоидные растворы, обладают сильноотрицательным дзета-потенциалом менее -60 мВ . Образцы RUDDM несорт. и G02

образуют коллоидные растворы, однако гораздо менее концентрированные и стабильные. Все остальные марки образуют лишь грубые нестабильные суспензии. По видимому, в районе -60 мВ проходит та граница, которая резко отделяет гидрофильные наноалмазы от пограничных и условно гидрофобных. Это не полностью согласуется с данными общей литературы по стабильности коллоидных систем (см. таблицу 45 выше), поскольку знак ζ -потенциала в случае наноалмазов явно имеет решающее значение. И, если учесть, что по данным ИК-спектроскопии поверхность наноалмазов покрыта большим числом карбоксильных групп, то разумно предположить, что именно диссоциация карбоксильной группы обеспечивает стабильность в воде и знак заряда поверхности.

Таблица 48 — Дзета-потенциалы коллоидных растворов наноалмазов (концентрация 1.0 мг/мл, деионизированная вода 18.2 МОм×см)

Марка наноалмазов	Дзета-потенциал, мВ		Подвижность (мкм/с)/(В/см)	
	Среднее	$\pm \Delta$	Среднее	$\pm \Delta$
RDDM	-66	2.5	-5.18	0.19
RUDDM 3	-65	1	-5.04	0.10
SDND	-64	1.1	-4.97	0.09
RUDDM 2	-62	0.4	-4.86	0.03
RUDDM несорт	-48.8	0.8	-3.81	0.06
G02	-38.2	0.8	-2.98	0.06
УДА-С-ГО	-17	1.3	-1.32	0.10
УДА-С	-17	1.1	-1.28	0.08
G01	-14.5	0.7	-1.14	0.05
ДНА-СТП	20.7	0.3	1.61	0.02
УДА-СП	21	1.5	1.66	0.11
UDD-Alit	30	2.4	2.33	0.18
УДА-ГО-СП	30.1	0.7	2.35	0.05
ДНА-ТАН	36.2	0.7	2.83	0.06
УДА-ГО-СП-М2	46	1.0	3.57	0.07
УДА-ГО-СП-М1	50.2	0.5	3.92	0.04

На этом в изучении физико-химического механизма стабильности коллоидных растворов немодифицированных наноалмазов мы в данной работе останавливаемся, хотя следует подчеркнуть, что проблема водной стабильности подобных наночастиц (и углеродных – нанотрубок, графена, фуллеренов, и неуглеродных) становится в последние годы чрезвычайно актуальной, поэтому наноалмазы можно рассматривать и как удачный модельным объект для глубоких и обширных экспериментальных и теоретических исследований, что, разумеется, выходило за рамки данной работы.

7.5. Оценка размеров кластеров нанодiamondов с помощью непрерывной времяразрешенной термолинзовой спектроскопии

Указанные ранее недостатки метода ДСР заставляют исследователей искать альтернативные способы определения размеров. Ранее мы писали о том, что размер частиц влияет на термооптические параметры среды, а это в свою очередь можно зарегистрировать с помощью непрерывной времяразрешенной термолинзовой спектроскопии, регистрирующей изменение интенсивности зондирующего луча в процессе развития и диссипации термооптического элемента. Регистрация стационарного и времяразрешенного сигналов идет одновременно, так как стационарный сигнал является результатом простой математической обработки времяразрешенного. Поэтому в качестве анализируемых данных мы использовали результаты проведенных ранее экспериментов по нахождению параметров термолинзового определения нанодiamondов в растворах.

Анализ времяразрешенных кривых — только начинающееся развиваться направление термолинзовой спектроскопии. Это связано с тем, что необходимо исследовать саму форму времяразрешенной кривой, описываемую сложным уравнением, в состав которого входят геометрические параметры спектрометра, термодинамические и термооптические параметры среды. В настоящее время большинство термолинзовых спектрометров — экспериментальные лабораторные разработки, геометрические параметры которых могут изменяться, поэтому их для времяразрешенных измерений необходимо строго контролировать. Все эти сложности приводят пока к довольно большим погрешностям в определении термооптических параметров среды, связанных с размером частиц.

Тем не менее, мы сравнили ход времяразрешенной кривой для истинного раствора красителя (для этих целей был выбран ферроин) и коллоидного раствора нанодiamondов RUDDM (1). Результаты представлены на рис. 66, из которого видно отличие, которое кажется на первый взгляд несущественным, но тем не менее позволяет оценить средний размер частиц в коллоидном растворе. Сделать это можно путем математического моделирования, которое было проведено с помощью программного обеспечения Wolfram Mathematica 8 (это весьма сложный процесс, детали которого выходят за рамки данной работы), в результате чего мы получили, что размер кластеров в растворе RUDDM (1) составляет около 50 нм, что согласуется с данными ДСР.

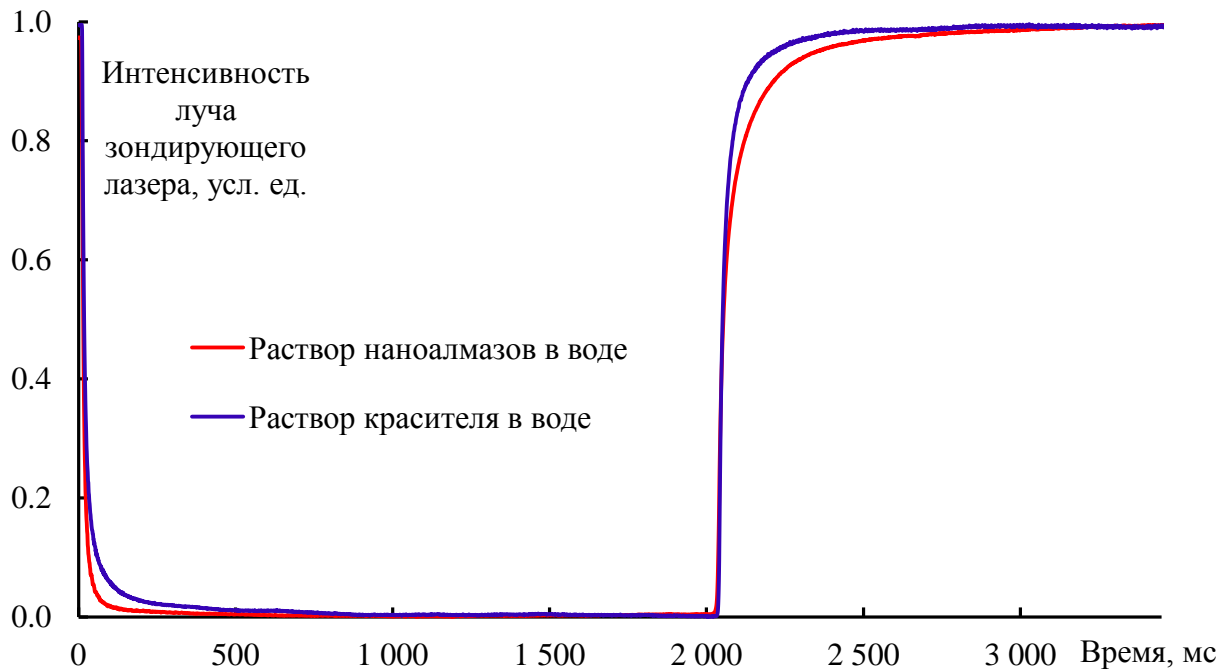


Рис. 66. Сравнение хода времяразрешенных кривых для истинного раствора красителя (ферроина) и коллоидного раствора нанодIAMONDA RUDDM (1). Кривые представлены в нормированном виде.

Полученный результат свидетельствует о целесообразности продолжения исследований по изучению формы времяразрешенных кривых, так как в случае разработки полноценного метода, исследователи получают альтернативный, лишенный недостатков ДСР, метод определения среднего размера частиц в растворе (а при использовании импульсной ТЛС и распределения частиц по размерам). Тем не менее, этот результат является лишь демонстрацией возможностей метода и требует значительных отдельных исследований в будущем.

7.6. Оценка размеров кластеров нанодIAMONDA с помощью фототермической и оптоакустической микроскопии

На оптических изображениях тонкого слоя дисперсии, полученных с помощью микроскопа в режиме пропускания и фазового контраста (представлены на рис. 67) не обнаруживаются никаких характеристических особенностей; режим фазового контраста лишь качественно показывают дисперсную природу образцов.

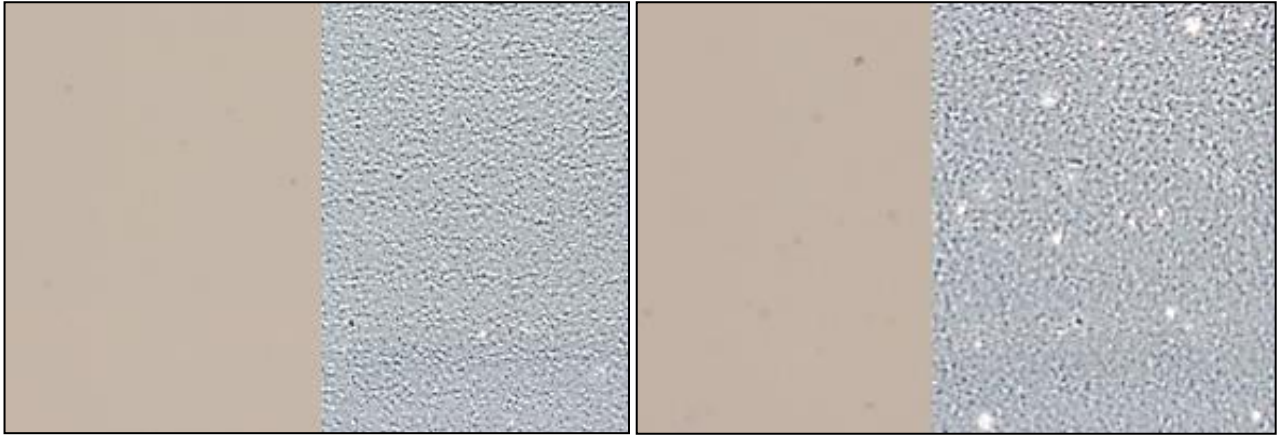


Рис. 67. Оптическое изображение тонкого раствора наноалмазов в режиме просвечивания (левая часть фотографии) и фазового контраста (правая часть) для наноалмазов NanoAmando и RUDDM.

Однако применение фототермического картирования к тем же тонким слоям дает совершенно иную картину (полученные 3D изображения представлены на рис. 68). Видно, что образцы RUDDM и NanoAmando значительно различаются, причем размер кластеров образцов NanoAmando оценочно составляет 30 – 40 нм, RUDDM — 50 – 70 нм (но также наблюдается и значительное количество кластеров с размером порядка 20 нм), что по порядку величин согласуется с данными ДСР для тех же растворов. От образцов SDND, обладающих, по данным ДСР, наименьшим размером из обсуждаемых, практически не удалось зафиксировать отличающийся от фонового сигнал.

Разумеется, приведенные оценки размеров кластеров являются достаточно грубыми (как и оценки по данным времяразрешенных измерений) и недостаточно представительными, поскольку ограничены оптическим разрешением микроскопа. Однако последние разработки в области использования термолинзового эффекта в фототермической микроскопии могут повысить разрешение за счет использования распределения тепла в образце [304-306].

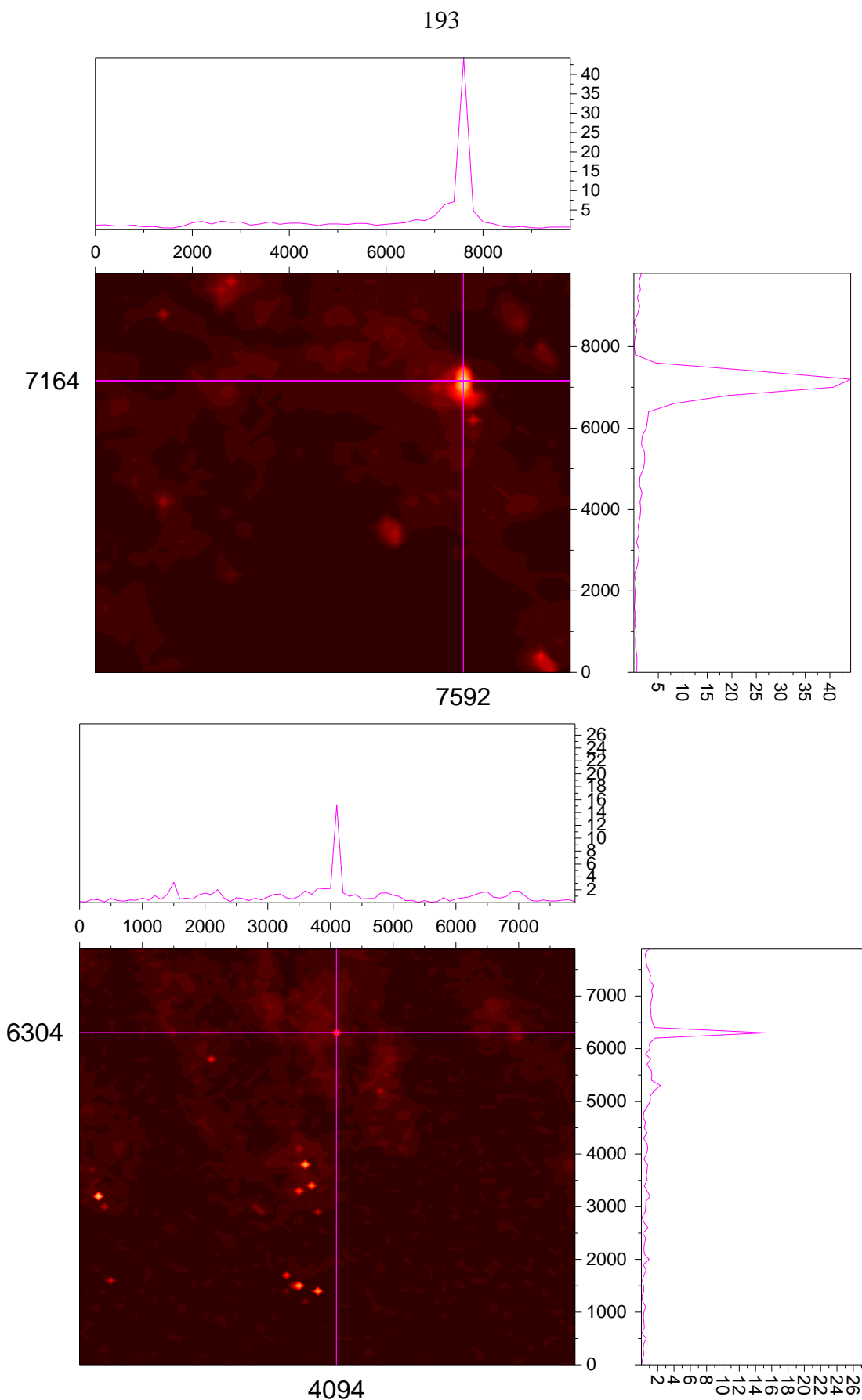


Рис. 68. Изображение, полученное в фототермическом микроскопе для образцов NanoAmando (верхнее) и SDND (нижнее). Регистрация проводилась при возбуждающем излучении 532 нм и шагом сканирования 100 нм.

Таким образом, использование фототермической и оптоакустической микроскопии с одной стороны, предоставило дополнительную информацию о коллоидных растворах наноалмазов. С другой стороны, оно позволило оценить возможности самого метода для исследования подобных систем наночастиц. Поскольку методов определения размеров наночастиц в жидкостях очень немного, любой новый метод способен дать новую важную информацию о коллоидных системах. Разумеется, проведенные небольшие эксперименты являются лишь предварительными и оценочными, но они доказывают перспективность работ в направлении совершенствования фототермических и оптоакустических микроспектрометров и применении их для исследований наносистем.

7.7. Оценка размеров кластеров наноалмазов с помощью малоуглового рассеяния нейтронов

С помощью МУРН исследованы коллоидные растворы наноалмазов RUDDM SDND различной концентрации, а также коллоидные растворы этих марок после фракционирования (с высушиванием фракций и без него). Отметим, что исходные данные экспериментов МУРН весьма сложны для интерпретации и требуют применения различных математических и физических моделей (причем на текущем этапе развития метода эта обработка не является автоматизированной, как в случае серийно выпускаемых приборов для ДСР). В данной работе приводятся только некоторые результаты проведенного математического анализа, интересные с точки зрения задач и целей настоящей работы.

Из данных МУРН следует, что все исследованные растворы содержат кластеры наноалмазов различного размера. Кластеры являются стабильными во времени и сохраняют свою структуру после высушивания суспензий и повторного диспергирования в воде. Для исследованных дисперсий RUDDM и SDND мы наблюдали только различие в распределении кластеров по размерам, никаких различий в строении кластеров не обнаружено. Тип кластерной структуры сохраняется в различных масштабах размеров. Различные фракции кластера могут быть разделены центрифугированием без какого-либо значительного эффекта на кластерной структуре. Электростатическая стабилизация наноалмазных суспензий не полностью предотвращает кластер–кластерный контакт.

С точки зрения практического применения, наиболее интересны результаты расчетов, приведенные на рис. 69, где представлены функции распределения по расстояниям (имеющие значение распределения кластеров по размерам) для исходных и фракционированных коллоидных растворов, которые можно достаточно условно, но сопоставить с аналогичными гистограммами распределения по размерам в случае ДСР. Кроме того, важно изменение радиуса инерции (R_g), который имеет значение среднего размера кластера. Как и ранее данные

ДСР, результаты МУРН, представленные на рис. 69 показывают, что в результате фракционирования наблюдается значительная сепарация кластеров, выражающаяся в уменьшении среднего размера, а также сужении распределения кластеров по размерам.

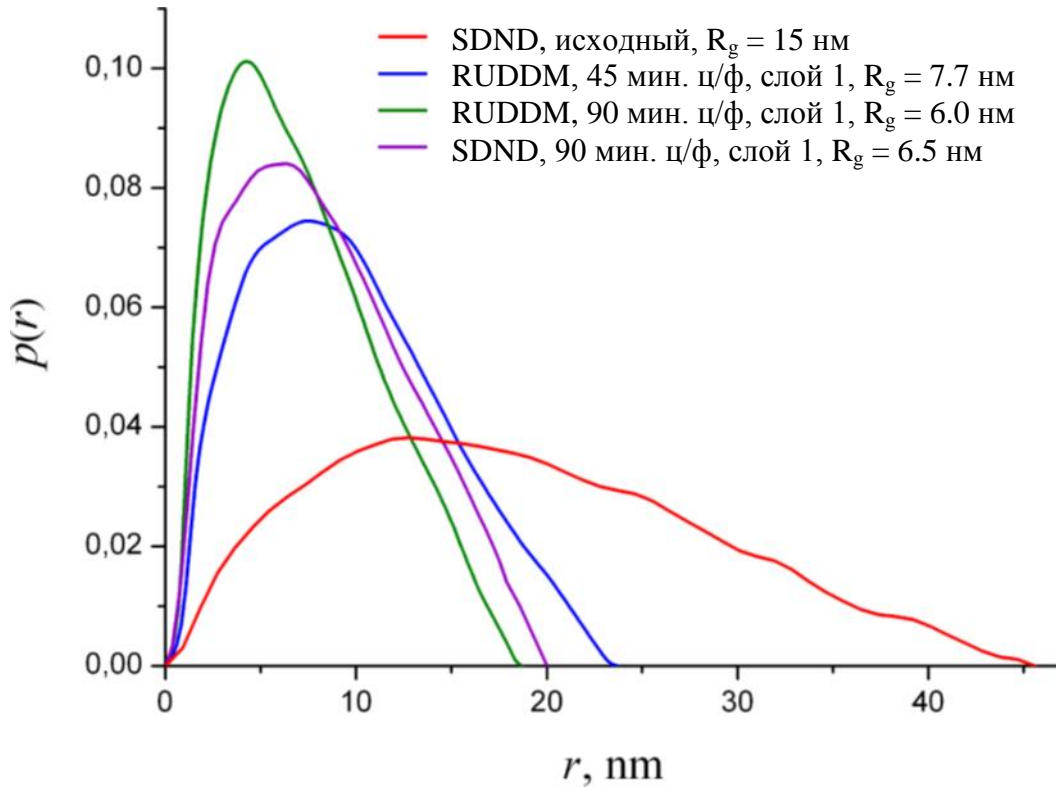


Рис. 69. Функции распределения по расстояниям для исходного коллоидного раствора SDND, раствора после ультрацентрифугирования в течении 90 мин (без высушивания), а также коллоидных растворов RUDDM после ультрацентрифугирования в течении 45 и 90 мин (без высушивания). Для указанных растворов приведены значения радиусов инерции (R_g), имеющие значение среднего размера кластера.

Полученные из экспериментов МУРН данные согласуются с представлениями, полученными в результате исследований, описанных ранее. Стоит отметить, что, с одной стороны, диапазон оптимальной применимости метода (0.1–100 нм) идеально подходит для исследований высокостабильных коллоидных растворов нанодIAMAZOV. Однако с другой стороны, на наш взгляд, он не дает принципиально новой информации о структуре и свойствах коллоидных растворов нанодIAMAZOV, но требует применения крайне редкого оборудования и весьма сложной обработки исходных нейтронограмм, что существенно снижает практическую ценность МУРН для исследований нанодIAMAZOV.

7.8. Заключение из главы 7

Ввиду большого числа методов и решения разных частных задач в каждом эксперименте, материал этой главы может рассматриваться как определенного рода фундамент дальнейших исследований. Представляется важным, что из сравнения измерений при помощи ДСР, МУРН, времяразрешенной ТЛС и сканирующей термолинзовой микроспектроскопии следует, что все четыре метода дают сопоставимые по порядку величины результаты среднего размера частиц в дисперсиях наноалмазов. Кроме того, данные находятся в хорошем согласии со полученными ранее, а также представленными в предыдущих главах.

Установлена корреляция между размерами частиц в порошках и размерами агрегатов в приготовленных из них водных дисперсиях по данным ДСР. Подобная корреляция для фракций наблюдалась и для радиуса гидратации R_g , полученного из данных МУРН. Особо отметим, что размер в порошке хорошо воспроизводим, а размер в дисперсиях существенно зависит от способа их приготовления и схемы регистрации ДСР сигнала.

Интересной особенностью, ранее не описанной, является то, что при сопоставлении данных ДСР, дзета-потенциалов, ДСК и РД установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.

Также продемонстрирована принципиальная возможность оценки среднего размера частиц размером более 10 нм в водной дисперсии с помощью непрерывной времяразрешенной термолинзовой спектроскопии и микроспектроскопии, что ранее для не было реализовано для данного типа нанообъектов. В рамках этой работы можно говорить только о первых пробных положительных экспериментах в области фототермической спектроскопии, и важно то, что показана как хорошая корреляция результатов двух фотометрических методов между собой и с данными других методов. Дальнейшее продвижение в этой области потребует разработки приемов и средств измерений, математического аппарата и обработки данных в области субмикронной оптической и тепловой микроскопии дисперсных систем, что является, безусловно, предметом отдельных исследований.

Заключение

Таким образом, все поставленные в работе задачи в основном выполнены. Мы предложили комплексное испытание наноалмазов детонационного синтеза на основе совместного использования разнообразных спектроскопических методов оптической и рентгеновской спектроскопии, а также методов физико-химических исследований материалов. Предложенная концепция выбора методов основана на идее комплексного определения (оценки) аналитических и физико-химических характеристик всех слоев сложного наноалмазного объекта: алмазного ядра частицы (РД), приповерхностного слоя с функциональными группами (молекулярная спектроскопия), микропримесного поверхностного состава (ИСП-АЭС, ААС, РФС) и размера и степени агрегации наноалмазных материалов в порошках, гелях и дисперсиях и коллоидных свойств наноалмазов (УФ-видимая спектроскопия, ДСР, ДСК, МУРН). При этом представляется существенным, что практически все выбранные методы широко используются в аналитической и исследовательской практике, доступны и реализуются на серийном оборудовании. Это относится к методам многоэлементного анализа (ИСП-АЭС и РФС), ИК-фурье спектроскопии, ДСК, ДСР и измерений дзета-потенциала (в водных дисперсиях), а также РД (в варианте обзорного фазового анализа и с расчетом размера кристаллитов).

В области наименее решенной к началу работы задачи — определения микропримесного состава наноалмазов, мы предложили условия прямого многоэлементного и экспрессного ИСП-АЭС анализа, которые могут быть использованы для наноалмазов детонационного синтеза всех типов. Это может существенно улучшить чистоту производимых на сегодняшний день наноалмазных материалов за счет проведения испытаний при синтезе и очистке материалов. Кроме того, простота пробоподготовки и воспроизводимость результатов при прямом вводе суспензий наноалмазов в ИСП позволяет расширить предложенные подходы как на другие методы атомной спектроскопии (например, ИСП-МС), а также и на другие подобные наноматериалы, в частности нанотрубки. Также оценили аналитические характеристики рентгенофлуоресцентной спектроскопии как для качественного, так и количественного анализа наноалмазов как метода, не требующего пробоподготовки. Проведенные исследования позволяют рекомендовать как ИСП-АЭС, так и РФС для анализа наноалмазов в лабораториях предприятий. Однако для успешного применения этих методов, в особенности РФС, требуется создание набора стандартных образцов (либо искусственно загрязненных, либо аттестованных реальных образцов наноалмазов), что, на наш взгляд, должно быть предметом последующих исследований.

В области анализа функционального состава поверхности наноалмазов представляется существенным то, что условия измерения порошков наноалмазов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии обеспечивают воспроизводимые и характеристические ИК-спектры, что ранее не

было реализовано в полной мере. Это обеспечивает достоверную идентификацию большинства характеристических полос наноалмазов по ИК-НПВО спектрам, что дает основу для экспресс-анализа наноалмазов без пробоподготовки на стандартных приборах.

В результате качественного анализа поверхности ряда промышленно производимых наноалмазов при помощи ИК-НПВО спектроскопии установлено, что поверхность наноалмазов различных производителей отличается весьма сильно, что отражается на их потребительских характеристиках (например, способности образовывать коллоидные растворы и степени чистоты). Значительные различия в ИК-спектрах наноалмазов, простота регистрации ИК-НПВО спектров, а также их чувствительность к внешним воздействиям позволяют весьма перспективно оценивать ИК-спектроскопию в качестве одного из ключевых методов паспортизации наноалмазов. Последняя, по нашему убеждению, должна быть осуществлена в дальнейшем в связи с новыми использованиями наноалмазов в биологии и медицине. Безусловно, проведенные исследования, являются только первым этапом к решению этой важной аналитической задачи. В качестве последующих шагов следует рассмотреть хемометрические многомерные модели обработки ИК-спектров наноалмазов, аналогично тому, как это реализуется для многих других задач в биологии и медицине

Важнейшей, ранее не реализованной, особенностью мы считаем сопоставление на одной серии образцов наноматериалов существенно различных методов анализа и исследования. В ряде случаев (например, ДСК и РД, ДСК и ДСР) такое сопоставление позволило выявить совершенно неочевидные полезные закономерности, в еще большем числе случаев — поставило новые вопросы, которые для большинства перспективных задач использования наноалмазов потребуют своего решения в дальнейшем. Так, по-прежнему остается нерешённой проблема теоретического описания того факта, что совершенно нерастворимые в воде алмазы при уменьшении размера до нанометров вдруг начинают вести себя в воде практически как ионное вещество, самопроизвольно образуя высококонцентрированные, абсолютно стабильные в течение многих лет растворы. Часть уже проведенных экспериментов в этой области в силу ограниченности рамок диссертационной работы в нее не вошла, однако также позволила наметить интересные направления развития, причем отнюдь не ограниченные только лишь наноалмазами, а очень большим кругом ультрадисперсных материалов.

Перспективной частью нашей работы представляется применение ДСК с использованием уравнения Гиббса–Кельвина, поскольку, хотя этот подход и был использован ранее для структурных материалов, однако он почти не применялся к наноматериалам. Сопоставление данных, получаемых из данного подхода к ДСК, с данными других методов, прежде всего РД и ПЭМ показало, что этот метод дает возможность проводить экспресс-оценку размера первичных частиц и степени агрегации наноалмазов. При этом при исследовании наноалмазов

проявились достоинства этого подхода — в чувствительности к изменениям размера частиц, а также воспроизводимости измерений. Установлено, что параметр Гиббса–Кельвина ΔT достоверно характеризует степень полидисперсности образцов наноалмазов в порошке и может служить новым, легко измеряемым и стабильным физико-химическим параметром наноалмазов. Кроме того, в результате экспериментов с длительным фракционированием одного и того же образца показано, что предлагаемый подход более чувствителен к изменению размера, чем РД. Мы считаем, что предложенный подход к оценке степени полидисперсности и размера наночастиц и порядка 5 нм и ниже также может быть распространен не только на наноалмазы, но и на другие подобные ультрадисперсные объекты.

При помощи метода динамического светорассеяния определили размер кластеров наноалмазов в растворе и связали его с особенностями УФ-видимых спектров, наблюдавшихся ранее, а также с впервые определенными нами теплофизическими и спектральными характеристиками водных растворов наноалмазов из данных фототермической спектроскопии. Также продемонстрирована принципиальная возможность оценки среднего размера частиц с помощью термолинзовой спектрометрии и микроспектрометрии, что ранее не было реализовано для данного типа нанообъектов. В рамках этой работы можно говорить только о демонстрационных экспериментах, показывающих хорошую корреляцию результатов с данными других уже признанных методов. Дальнейшее продвижение в этой области требует уже разработки как приемов и средств измерений, так и математического аппарата и обработки данных в области субмикронной оптической и тепловой микроскопии дисперсных систем.

Суммируя проведенную работу во всех её частях, мы полагаем возможным констатировать, что проведенное исследование позволило наметить ряд направлений в дальнейшем исследовании и анализе наноалмазов, которые можно считать приоритетными. Дальнейшая работа, мы надеемся, существенно расширит как возможности исследования этих важных объектов, так и области их применения в различных сферах деятельности человека.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое изучение микропримесного состава наноалмазов детонационного синтеза с использованием нескольких методов элементного анализа (ИСП-АЭС, ААС, РФС). Предложены условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП-АЭС определения 68 элементов в наноалмазах детонационного синтеза с нижней границей определяемых содержаний для Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Sm, Sc, Se, S, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru — 1 мкг/г; As, Ge, Se, Tl — 10 мкг/г; Cs и Rb — 10 мкг/г. Количественно определен набор примесных элементов в широкой выборке образцов промышленно производимых наноалмазов. Обнаружено, что большинство исследованных образцов наноалмазов содержат довольно высокие количества Fe, Na, Ca, Si; Cu, Al, S и Ti (>100 мкг/г), а также меньшие, но значимые количества Pb, Zn, K, Mn, B, Cr, Mg, Mo, Sn, W, Ba, Sb, Co, Sr. Также обнаружен ряд нехарактерных для углеродных материалов элементов, таких как Ag, Ce, Y, Hf, Zr и Hg в некоторых образцах.
2. Показано, что совместное использование методов ДСК, РД, ПЭМ и ДСР позволяет охарактеризовать размеры кристаллитов в порошках и кластеров в растворах наноалмазов. Данный подход особенно эффективен для оценки изменения размеров наноалмазных частиц при получении фракций с узким распределением частиц по размерам. Проанализировано 9 образцов различных производителей, получены размеры первичных кристаллитов от (3.1 ± 0.2) нм для марки SDND до (5.2 ± 0.5) нм для марки UDD-Alit. С помощью фракционирования в ультрацентрифуге наиболее седиментационно-устойчивых образцов (марка SDND) выделена фракция с минимальным размером кристаллитов — (2.5 ± 0.2) нм.
3. Показано, что условия измерения порошков наноалмазов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии приводит к получению воспроизводимых и характеристических спектров, что обеспечивает достоверную идентификацию большинства характеристических полос наноалмазов. Методом ИК-НПВО-спектроскопии осуществлен качественный анализ поверхности агрегатов наноалмазов в широкой выборке их промышленно производимых образцов. Проведено отнесение полос поглощения с поверхностными группами при модификации образцов действием сильных кислот-окислителей. Установлено, что поверхность наноалмазов в результате обработки сильными кислотами-окислителями не унифицируется ни по качественному составу, ни по соотношению функциональных групп. Показано, что наноалмазы

детонационного синтеза способны сорбировать значительные количества кремния из лабораторной посуды при обработке сильными кислотами, что следует учитывать при планировании и постановке экспериментов.

4. Показано, что возможно определение общей массовой концентрации неизвестных растворов наноалмазов методом градуировочного графика (внешних стандартов). Предложены условия спектрофотометрического определения наноалмазов на длине волны 250 нм. Пределы обнаружения (длина оптического пути 10 мм) составляют от 60 нг/мл (NanoPure-GO1) до 2 мкг/мл (SDND), что соответствует концентрациям частиц $n \times 10^{11}$ – $n \times 10^{12}$ частиц/мл. Термолинзовая спектрометрия позволяет увеличить чувствительность определения наноалмазов до 20 раз (мощность 500 мВт, $\lambda = 488$ нм) до концентраций $n \times 10^{10}$ частиц/мл при неизменной пробоподготовке за счет большей чувствительности метода к теплофизическим характеристикам среды и меньшего влияния светорассеяния образца.
5. При исследовании водных коллоидных растворов наноалмазов показано, что методы ДСР, МУРН, термолинзовая микроспектрометрия (ТЛМ) и времяразрешенная термолинзовая спектрометрия дают сопоставимые по порядку величины результаты среднего размера частиц. Показана принципиальная возможность визуализации агрегатов и частиц наноалмазов с размером более 10 нм в водной дисперсии при помощи ТЛМ. Установлена корреляция между размерами частиц в порошках и агрегатами в приготовленных из них водных коллоидных растворов. При сопоставлении данных ДСР, дзета-потенциалов, ДСК и РД установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность:

К.х.н. **Александру Николаевичу Лапшину** (ООО Брукер) за знакомство с д.х.н. Д.Ю. Шауловым и ценные консультации по ИК спектрометрам

Д.х.н. **Александру Юхановичу Шаулову** и к.х.н. **Андрею Владимировичу Грачёву** (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) за предоставление возможности работы на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70.

Д.х.н. **Словохотову Юрию Леонидовичу** за предоставление возможности работы на рентгеновском дифрактометре и ценные замечания по полученным результатам.

К.х.н. **Савилову Сергею Вячеславовичу** эксперименты по получению фотографий образцов с помощью ПЭМ ВР.

Д. ф-м. н. **Авдееву Михалу Васильевичу** за организацию, проведение, интерпретацию и обсуждение результатов МУРН

Список сокращений, терминов и условных обозначений

Наноалмазы детонационного синтеза (НА) — углеродная структура, обладающая кристаллической решеткой алмаза, с характерным размером 4–6 нм, искусственно получаемая путем взрыва в закрытой камере смеси органических взрывчатых веществ (чаще всего тротила и гексогена в определенной пропорции).

Воздушно-сухая проба — проба, высушенная до постоянной массы при температуре и влажности лабораторного помещения.

Абсолютно-сухая проба — проба, высушенная до постоянной массы при температуре 105°C.

CVD (chemical vapor deposition) — химический процесс осаждения высокочистых веществ из паровой фазы. При CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые вступая в реакцию и/или разлагаясь, осаждаются на поверхности в виде необходимого вещества. Таким образом получают монокристаллические, поликристаллические и аморфные структуры. CVD процесс используют в промышленности для получения тонких пленок различных веществ, в частности, наноалмазов.

Термолинзовая спектроскопия (ТЛС) — высокочувствительный метод молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанный на периодическом возбуждении термолинзового эффекта. Термолинзовый эффект можно охарактеризовать как термически индуцированное изменение показателя преломления, приводящее к образованию оптического элемента, аналогичному по своему действию рассеивающей линзе, и называющегося термолинзой (тепловой линзой).

Ar⁺-лазер — непрерывный газоразрядный лазер, работающий на ионах аргона. Основной рабочий элемент — керамическая трубка, заполненная аргоном. Генерирует когерентное излучение на 10 длинах волн в сине-зелёной области спектра в диапазоне 454.5-528.7 нм.

DPSS лазер — твердотельный лазер с диодной накачкой (англ. Diode-pumped solid-state laser). Могут работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Основной рабочий элемент — кристалл оптического стекла, допированного различными ионами и накачиваемый диодным излучением. Чаще всего используют алюмо-иттриевый гранат, допированный неодимом (Nd:YAG), который генерирует когерентное излучение на длине волны 1064 нм (из которого после прохождения через нелинейный кристалл можно получить излучение 532, 355, 266 и 213 нм).

He-Ne-лазер — непрерывный газоразрядный лазер работающий на смеси ионов гелия и неона. Основной рабочий элемент — керамическая трубка, заполненная смесью гелия и неона в определенном соотношении. Генерирует когерентное излучение на длине волны 633 нм.

НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение.

КР — комбинационное (рамановское) рассеяние.

ДСР — метод динамического светорассеяния.

ИСП–АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

РФС — рентгенофлуоресцентная спектроскопия

ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия

РД — рентгеновская дифрактометрия

ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ОКР — область когерентного рассеяния

ОПО — оптический параметрический осциллятор

Обозначения

A — оптическая плотность

I — интенсивность

ν — волновое число, см^{-1}

P_i — мощность индуцирующего излучения

P — доверительная вероятность

n — число измерений

F — число степеней свободы

Список литературы

1. Даниленко В. В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 581-584.
2. Лямкин А. И., Петров Е. А., А.П. Е., Сакович Г. В., Ставер А. М., Титов В. М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // ДАН СССР. — 1988. — Т. 302, № 3. — С. 611-613.
3. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson J. D., Volk F. Diamonds in detonation soot // Nature. — 1988. — Vol. 333, N. 6172. — P. 440-442.
4. Трефилов В. И., Саввакин Г. И. О прямом превращении некристаллического углерода в алмаз и повышенной скорости диффузионного превращения в условиях высоких импульсных давлений и температур // ДАН СССР. — 1979. — Т. 246, № 5. — С. 1115-1119.
5. Трефилов В. И., Саввакин Г. И., Скороход В. В., Солонин Ю. М., Хриенко А. Ф. Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва // ДАН СССР. — 1978. — Т. 239, № 4. — С. 838-841.
6. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 3. — С. 123-125.
7. Tian F., Sun J., Hu S. L., Du X. W. Growth dynamics of nanodiamonds synthesized by pulsed-laser ablation // Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 104, N. 9. — P. 096102-096103.
8. Liu P., Wang C., Chen J., Xu N., Yang G., Ke N., Xu J. Localized Nanodiamond Crystallization and Field Emission Performance Improvement of Amorphous Carbon upon Laser Irradiation in Liquid // The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Vol. 113, N. 28. — P. 12154-12161.
9. Huss G. R. Meteoritic Nanodiamonds: Messengers from the Stars // Elements. — 2005. — Vol. 1, N. 2. — P. 97-100.
10. Allamandola L. J., Sandford S. A., Tielens A. G. G. M., Herbst T. M. Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region: Methanol and "diamonds" // The Astrophysical Journal. — 1992. — Vol. 399, N. 1. — P. 134-146.
11. Allamandola L., Sandford S., Tielens A., Herbst T. Diamonds in dense molecular clouds: a challenge to the standard interstellar medium paradigm // Science. — 1993. — Vol. 260, N. 5104. — P. 64-66.
12. Lewis R. S., Ming T., Wacker J. F., Anders E., Steel E. Interstellar diamonds in meteorites // Nature. — 1987. — Vol. 326, N. 6109. — P. 160-162.
13. Устинова Г. К. О возможном многообразии астрофизических источников метеоритных алмазов // Вестник Отделения наук о Земле РАН. — 2009. — Т. № 1 (27). — С.
14. Kurbatov A. V., Mayewski P. A., Steffensen J. P., West A., Kennett D. J., Kennett J. P., Bunch T. E., Handley M., Introne D. S., Hee S. S. Q., Mercer C., Sellers M., Shen F., Sneed S. B., Weaver J. C., Wittke J. H., Stafford T. W., Jr., Donovan J. J., Xie S., Razink J. J., Stich A., Kinzie C. R., Wolbach W.

S. Discovery of a nanodiamond-rich layer in the Greenland ice sheet // *Journal of Glaciology*. — 2010. — Vol. 56, N. 199. — P. 747-757.

15. Толочко Б. П., Титов В. М., Чернышев А. П., Тэн К. А., Прууэл Э. Р., Жогин И. Л., Зубков П. И., Ляхов Н. З., Лукьянчиков Л. А., Шеромов М. А. Физико-химическая модель детонационного синтеза наноалмазов. — Новосибирск: Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН, 2005.

16. Holt K. B. Diamond at the nanoscale: applications of diamond nanoparticles from cellular biomarkers to quantum computing // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2007. — Vol. 365, N. 1861. — P. 2845-2861.

17. Долматов В. Ю., Веретенникова М. В., Марчуков В. А., Суцев В. Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С.

18. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Давыдов В. Ю., Певцова Ю. А. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // *Физика твердого тела*. — 1997. — Т. 39, № 6. — С.

19. Алексенский А. Е., Осипов В. Ю., Крюков Н. А., Адамчук В. К., Абаев М. И., Вуль С. П., Вуль А. Я. Оптические свойства слоев ультрадисперсного алмаза, полученных из водной суспензии // *Письма в ЖТФ*. — 1997. — Т. 23, № 22. — С. 39-44.

20. Алексенский А. Е., Осипов В. Ю., Вуль А. Я., Бер Б. Я., Смирнов А. Б., Мелехин В. Г., Adriaenssens G. J., Iakoubovskii K. Оптические свойства слоев наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2001. — Т. 43, № 1. — С. 140-145.

21. Новиков С. А. Искусственные алмазы, образующиеся при детонации взрывчатых веществ // *Соросовский образовательный журнал*. — 1999. — Т. № 2. — С. 104-109.

22. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах. // *Физика горения и взрыва*. — 1989. — Т. 35, № 3. — С. 117 - 126.

23. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. Carbon Nanostructures // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2002. — Vol. 27, N. 3. — P. 227 - 356.

24. Верещагин А. Л. Детонационные наноалмазы. — Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2001.

25. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмазов взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003.

26. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. — СПб: Изд-во. СПбГПУ, 2003.

27. Ralchenko V. G. Nano- and microstructural features in CVD diamond growth // *Nanostructured Carbon for Advanced Applications* / Benedek G. и др. — Kluwer, Dordrecht: Springer, 2001. — P. 27-52.
28. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Vul A. Y. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // *Diamond and Related Materials*. — 2008. — Vol. 17, N. 4-5. — P. 844-847.
29. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Vul A. Y. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds // *Diamond and Related Materials*. — 2007. — Vol. 16, N. 12. — P. 2063-2066.
30. Tang L., Tsai C., Gerberich W. W., Kruckeberg L., Kania D. R. Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond // *Biomaterials*. — 1995. — Vol. 16, N. 6. — P. 483-488.
31. Schrand A. M., Dai L., Schlager J. J., Hussain S. M., Osawa E. Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds // *Diamond and Related Materials*. — 2007. — Vol. 16, N. 12. — P. 2118-2123.
32. Kelly S., Regan E. M., Uney J. B., Dick A. D., McGeehan J. P., Mayer E. J., Claeysens F. Patterned growth of neuronal cells on modified diamond-like carbon substrates // *Biomaterials*. — 2008. — Vol. 29, N. 17. — P. 2573-2580.
33. Kuang-Kai L., et al. Biocompatible and detectable carboxylated nanodiamond on human cell // *Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 18, N. 32. — P. 325102.
34. Liu K.-K., Wang C.-C., Cheng C.-L., Chao J.-I. Endocytic carboxylated nanodiamond for the labeling and tracking of cell division and differentiation in cancer and stem cells // *Biomaterials*. — 2009. — Vol. 30, N. 26. — P. 4249-4259.
35. Puzyr A. P., Neshumayev D. A., Tarskikh S. V., Makarskaya G. V., Dolmatov V. Y., Bondar V. S. Destruction of human blood cells in interaction with detonation nanodiamonds in experiments in vitro // *Diamond and Related Materials*. — 2004. — Vol. 13, N. 11-12. — P. 2020-2023.
36. Puzyr A. P., Tarskikh S. V., Makarskaya G. V., Chiganova G. A., Larionova I. S., Detkov P. Y., Bondar V. S. Damaging Effect of detonation diamonds on human white and red blood cells in vitro translated // *Dokl. Biochem. Biophys.* — 2002. — Vol. 385. — P. 201.
37. Vial S., Mansuy C., Sagan S., Irinopoulou T., Burlina F., Boudou J.-P., Chassaing G., Lavielle S. Peptide-Grafted Nanodiamonds: Preparation, Cytotoxicity and Uptake in Cells // *ChemBioChem*. — 2008. — Vol. 9, N. 13. — P. 2113-2119.
38. Schrand A. M., Huang H., Carlson C., Schlager J. J., Osawa E., Hussain S. M., Dai L. Are Diamond Nanoparticles Cytotoxic? // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 111, N. 1. — P. 2-7.

39. Yu S.-J., Kang M.-W., Chang H.-C., Chen K.-M., Yu Y.-C. Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, N. 50. — P. 17604-17605.
40. Vairakkannu V., et al. The biocompatibility of fluorescent nanodiamonds and their mechanism of cellular uptake // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, N. 42. — P. 425103.
41. Zhang B., Li Y., Fang C.-Y., Chang C.-C., Chen C.-S., Chen Y.-Y., Chang H.-C. Receptor-Mediated Cellular Uptake of Folate-Conjugated Fluorescent Nanodiamonds: A Combined Ensemble and Single-Particle Study // *Small*. — 2009. — Vol. 5, N. 23. — P. 2716-2721.
42. Zhang Q., Mochalin V. N., Neitzel I., Knoke I. Y., Han J., Klug C. A., Zhou J. G., Lelkes P. I., Gogotsi Y. Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering // *Biomaterials*. — 2011. — Vol. 32, N. 1. — P. 87-94.
43. Thalhammer A., Edgington R. J., Cingolani L. A., Schoepfer R., Jackman R. B. The use of nanodiamond monolayer coatings to promote the formation of functional neuronal networks // *Biomaterials*. — 2010. — Vol. 31, N. 8. — P. 2097-2104.
44. Chen Y.-C., Lee D.-C., Hsiao C.-Y., Chung Y.-F., Chen H.-C., Thomas J. P., Pong W.-F., Tai N.-H., Lin I. N., Chiu I.-M. The effect of ultra-nanocrystalline diamond films on the proliferation and differentiation of neural stem cells // *Biomaterials*. — 2009. — Vol. 30, N. 20. — P. 3428-3435.
45. Xie F. Y., Xie W. G., Gong L., Zhang W. H., Chen S. H., Zhang Q. Z., Chen J. Surface characterization on graphitization of nanodiamond powder annealed in nitrogen ambient // *Surface and Interface Analysis*. — 2010. — Vol. 42, N. 9. — P. 1514-1518.
46. Yuan Y., Chen Y., Liu J.-H., Wang H., Liu Y. Biodistribution and fate of nanodiamonds in vivo // *Diamond and Related Materials*. — 2009. — Vol. 18, N. 1. — P. 95-100.
47. Yuan Y., Wang X., Jia G., Liu J.-H., Wang T., Gu Y., Yang S.-T., Zhen S., Wang H., Liu Y. Pulmonary toxicity and translocation of nanodiamonds in mice // *Diamond and Related Materials*. — 2010. — Vol. 19, N. 4. — P. 291-299.
48. Zhang X., Yin J., Kang C., Li J., Zhu Y., Li W., Huang Q., Zhu Z. Biodistribution and toxicity of nanodiamonds in mice after intratracheal instillation // *Toxicology Letters*. — 2010. — Vol. 198, N. 2. — P. 237-243.
49. Chang H.-C. Development and use of fluorescent nanodiamonds as cellular markers // *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine* / Ho D. Springer, 2010. — P. 127-150.
50. Barnard A. S. Diamond standard in diagnostics: nanodiamond biolabels make their mark // *Analyst*. — 2009. — Vol. 134, N. 9. — P. 1751-1764.
51. Yuen Yung H., et al. Nanodiamonds for optical bioimaging // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — Vol. 43, N. 37. — P. 374021.

52. Han K. Y., Willig K. I., Rittweger E., Jelezko F., Eggeling C., Hell S. W. Three-Dimensional Stimulated Emission Depletion Microscopy of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Using Continuous-Wave Light // *Nano Letters*. — 2009. — Vol. 9, N. 9. — P. 3323-3329.
53. Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C., Fleury L., Wrachtrup J., Borczyskowski C. v. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers // *Science*. — 1997. — Vol. 276, N. 5321. — P. 2012-2014.
54. Vlasov I. I., Shiryayev A. A., Rendler T., Steinert S., Lee S.-Y., Antonov D., Voros M., Jelezko F., Fisenko A. V., Semjonova L. F., Biskupek J., Kaiser U., Lebedev O. I., Sildos I., Hemmer P. R., Konov V. I., Gali A., Wrachtrup J. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds // *Nat Nano*. — 2014. — Vol. 9, N. 1. — P. 54-58.
55. Collins A. T., et al. Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1983. — Vol. 16, N. 11. — P. 2177.
56. Fu C.-C., Lee H.-Y., Chen K., Lim T.-S., Wu H.-Y., Lin P.-K., Wei P.-K., Tsao P.-H., Chang H.-C., Fann W. Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2007. — Vol. 104, N. 3. — P. 727-732.
57. Tisler J., Balasubramanian G., Naydenov B., Kolesov R., Grotz B., Reuter R., Boudou J.-P., Curmi P. A., Sennour M., Thorel A., Börsch M., Aulenbacher K., Erdmann R., Hemmer P. R., Jelezko F., Wrachtrup J. r. Fluorescence and Spin Properties of Defects in Single Digit Nanodiamonds // *ACS Nano*. — 2009. — Vol. 3, N. 7. — P. 1959-1965.
58. Wee T.-L., Mau Y.-W., Fang C.-Y., Hsu H.-L., Han C.-C., Chang H.-C. Preparation and characterization of green fluorescent nanodiamonds for biological applications // *Diamond and Related Materials*. — 2009. — Vol. 18, N. 2-3. — P. 567-573.
59. Hui Y. Y., Chang Y.-R., Lim T.-S., Lee H.-Y., Fann W., Chang H.-C. Quantifying the number of color centers in single fluorescent nanodiamonds by photon correlation spectroscopy and Monte Carlo simulation // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 94, N. 1. — P. 013104-013103.
60. Chang Y.-R., Lee H.-Y., Chen K., Chang C.-C., Tsai D.-S., Fu C.-C., Lim T.-S., Tzeng Y.-K., Fang C.-Y., Han C.-C., Chang H.-C., Fann W. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds // *Nat Nano*. — 2008. — Vol. 3, N. 5. — P. 284-288.
61. Mohan N., Tzeng Y.-K., Yang L., Chen Y.-Y., Hui Y. Y., Fang C.-Y., Chang H.-C. Sub-20-nm Fluorescent Nanodiamonds as Photostable Biolabels and Fluorescence Resonance Energy Transfer Donors // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22, N. 7. — P. 843-847.
62. Rabeau J. R., Chin Y. L., Prawer S., Jelezko F., Gaebel T., Wrachtrup J. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, N. 13. — P. 131926-131923.

63. Mochalin V. N., Gogotsi Y. Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, N. 13. — P. 4594-4595.
64. Takimoto T., Chano T., Shimizu S., Okabe H., Ito M., Morita M., Kimura T., Inubushi T., Komatsu N. Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under a Physiological Environment through Multistep Organic Transformations // *Chemistry of Materials*. — 2010. — Vol. 22, N. 11. — P. 3462-3471.
65. Martín R., Álvaro M., Herance J. R. I., García H. Fenton-Treated Functionalized Diamond Nanoparticles as Gene Delivery System // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, N. 1. — P. 65-74.
66. Chao J.-I., Perevedentseva E., Chung P.-H., Liu K.-K., Cheng C.-Y., Chang C.-C., Cheng C.-L. Nanometer-Sized Diamond Particle as a Probe for Biolabeling // *Biophysical journal*. — 2007. — Vol. 93, N. 6. — P. 2199-2208.
67. Perevedentseva E., Cheng C.-Y., Chung P.-H., Tu J.-S., Hsieh Y.-H., Cheng C.-L. The interaction of the protein lysozyme with bacteria *E. coli* observed using nanodiamond labelling // *Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 18, N. 31. — P. 315102.
68. Faklaris O., Joshi V., Irinopoulou T., Tauc P., Sennour M., Girard H., Gesset C. I., Arnault J.-C., Thorel A., Boudou J.-P., Curmi P. A., Treussart F. o. Photoluminescent Diamond Nanoparticles for Cell Labeling: Study of the Uptake Mechanism in Mammalian Cells // *ACS Nano*. — 2009. — Vol. 3, N. 12. — P. 3955-3962.
69. Rao J. Shedding Light on Tumors Using Nanoparticles // *ACS Nano*. — 2008. — Vol. 2, N. 10. — P. 1984-1986.
70. Mohan N., Chen C.-S., Hsieh H.-H., Wu Y.-C., Chang H.-C. In Vivo Imaging and Toxicity Assessments of Fluorescent Nanodiamonds in *Caenorhabditis elegans* // *Nano Letters*. — 2010. — Vol. 10, N. 9. — P. 3692-3699.
71. Bradac C., Gaebel T., Naidoo N., Rabeau J. R., Barnard A. S. Prediction and Measurement of the Size-Dependent Stability of Fluorescence in Diamond over the Entire Nanoscale // *Nano Letters*. — 2009. — Vol. 9, N. 10. — P. 3555-3564.
72. Chang I. P., Hwang K. C., Chiang C.-S. Preparation of Fluorescent Magnetic Nanodiamonds and Cellular Imaging // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, N. 46. — P. 15476-15481.
73. Neugart F., Zappe A., Jelezko F., Tietz C., Boudou J. P., Krueger A., Wrachtrup J. Dynamics of Diamond Nanoparticles in Solution and Cells // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, N. 12. — P. 3588-3591.

74. Liu Y., Khabashesku V. N., Halas N. J. Fluorinated Nanodiamond as a Wet Chemistry Precursor for Diamond Coatings Covalently Bonded to Glass Surface // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, N. 11. — P. 3712-3713.

75. Glinka Y. D., Lin K. W., Chang H. C., Lin S. H. Multiphoton-Excited Luminescence from Diamond Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1999. — Vol. 103, N. 21. — P. 4251-4263.

76. Jean-Paul B., et al. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, N. 23. — P. 235602.

77. Talapatra S., Ganesan P. G., Kim T., Vajtai R., Huang M., Shima M., Ramanath G., Srivastava D., Deevi S. C., Ajayan P. M. Irradiation-Induced Magnetism in Carbon Nanostructures // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 95, N. 9. — P. 097201.

78. Gubin S. P., Popkov O. V., Yurkov G. Y., Nikiforov V. N., Koksharov Y. A., Eremenko N. K. Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules // *Diamond and Related Materials*. — 2007. — Vol. 16, N. 11. — P. 1924-1928.

79. Liang Y.-C., Hwang K. C., Lo S.-C. Solid-State Microwave-Arcing-Induced Formation and Surface Functionalization of Core/Shell Metal/Carbon Nanoparticles // *Small*. — 2008. — Vol. 4, N. 4. — P. 405-409.

80. Manus L. M., Mastarone D. J., Waters E. A., Zhang X.-Q., Schultz-Sikma E. A., MacRenaris K. W., Ho D., Meade T. J. Gd(III)-Nanodiamond Conjugates for MRI Contrast Enhancement // *Nano Letters*. — 2010. — Vol. 10, N. 2. — P. 484-489.

81. Lu C.-W., Hung Y., Hsiao J.-K., Yao M., Chung T.-H., Lin Y.-S., Wu S.-H., Hsu S.-C., Liu H.-M., Mou C.-Y., Yang C.-S., Huang D.-M., Chen Y.-C. Bifunctional Magnetic Silica Nanoparticles for Highly Efficient Human Stem Cell Labeling // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 7, N. 1. — P. 149-154.

82. Balasubramanian G., Chan I. Y., Kolesov R., Al-Hmoud M., Tisler J., Shin C., Kim C., Wojcik A., Hemmer P. R., Krueger A., Hanke T., Leitenstorfer A., Bratschitsch R., Jelezko F., Wrachtrup J. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions // *Nature*. — 2008. — Vol. 455, N. 7213. — P. 648-651.

83. Hens S. C., Cunningham G., Tyler T., Moseenkov S., Kuznetsov V., Shenderova O. Nanodiamond bioconjugate probes and their collection by electrophoresis // *Diamond and Related Materials*. — 2008. — Vol. 17, N. 11. — P. 1858-1866.

84. Hartl A., Schmich E., Garrido J. A., Hernando J., Catharino S. C. R., Walter S., Feulner P., Kromka A., Steinmuller D., Stutzmann M. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications // *Nat Mater*. — 2004. — Vol. 3, N. 10. — P. 736-742.

85. Yang W., Auciello O., Butler J. E., Cai W., Carlisle J. A., Gerbi J. E., Gruen D. M., Knickerbocker T., Lasseter T. L., Russell J. N., Smith L. M., Hamers R. J. DNA-modified

nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates // *Nat Mater.* — 2002. — Vol. 1, N. 4. — P. 253-257.

86. Knickerbocker T., Strother T., Schwartz M. P., Russell J. N., Butler J., Smith L. M., Hamers R. J. DNA-Modified Diamond Surfaces // *Langmuir.* — 2003. — Vol. 19, N. 6. — P. 1938-1942.

87. Dahoumane S. A., Nguyen M. N., Thorel A., Boudou J.-P., Chehimi M. M., Mangeney C. Protein-Functionalized Hairy Diamond Nanoparticles // *Langmuir.* — 2009. — Vol. 25, N. 17. — P. 9633-9638.

88. Huang L. C. L., Chang H.-C. Adsorption and Immobilization of Cytochrome c on Nanodiamonds // *Langmuir.* — 2004. — Vol. 20, N. 14. — P. 5879-5884.

89. Kong X. L., Huang L. C. L., Hsu C. M., Chen W. H., Han C. C., Chang H. C. High-Affinity Capture of Proteins by Diamond Nanoparticles for Mass Spectrometric Analysis // *Analytical Chemistry.* — 2005. — Vol. 77, N. 1. — P. 259-265.

90. Rubio-Retama J., Hernando J., López-Ruiz B., Härtl A., Steinmüller D., Stutzmann M., López-Cabarcos E., Antonio Garrido J. Synthetic Nanocrystalline Diamond as a Third-Generation Biosensor Support // *Langmuir.* — 2006. — Vol. 22, N. 13. — P. 5837-5842.

91. Kuga S., Yang J.-H., Takahashi H., Hiram K., Iwasaki T., Kawarada H. Detection of Mismatched DNA on Partially Negatively Charged Diamond Surfaces by Optical and Potentiometric Methods // *Journal of the American Chemical Society.* — 2008. — Vol. 130, N. 40. — P. 13251-13263.

92. Yang N., Uetsuka H., Osawa E., Nebel C. E. Vertically Aligned Diamond Nanowires for DNA Sensing // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2008. — Vol. 47, N. 28. — P. 5183-5185.

93. Пузырь А. П., Позднякова И. О., Бондарь В. С. Создание люминесцентного биочипа с использованием наноалмазов и бактериальной люциферазы // *Физика твердого тела.* — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 740-742.

94. Purtov K. V., Bondar V. S., Puzyr A. P. Supramolecular structure of nanodiamond particles and obelin built up on a two-dimensional plate // *Dokl. Biochem. Biophys.* — 2001. — Vol. 380. — P. 339.

95. Chen W.-H., Lee S.-C., Sabu S., Fang H.-C., Chung S.-C., Han C.-C., Chang H.-C. Solid-Phase Extraction and Elution on Diamond (SPEED): A Fast and General Platform for Proteome Analysis with Mass Spectrometry // *Analytical Chemistry.* — 2006. — Vol. 78, N. 12. — P. 4228-4234.

96. Chow E. K., Zhang X.-Q., Chen M., Lam R., Robinson E., Huang H., Schaffer D., Osawa E., Goga A., Ho D. Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment // *Science Translational Medicine.* — 2011. — Vol. 3, N. 73. — P. 73ra21-73ra21.

97. Merkel T. J., DeSimone J. M. Dodging Drug-Resistant Cancer with Diamonds // *Science Translational Medicine.* — 2011. — Vol. 3, N. 73. — P. 73ps78-73ps78.

98. Huang H., Pierstorff E., Osawa E., Ho D. Active Nanodiamond Hydrogels for Chemotherapeutic Delivery // *Nano Letters.* — 2007. — Vol. 7, N. 11. — P. 3305-3314.

99. Sappok R., Boehm H. P. Chemie der oberfläche des diamanten--I benetzungswärmen, elektronenspinresonanz und infrarotspektren der oberflächenhydride,-halogenide und-oxide // Carbon. — 1968. — Vol. 6, N. 3. — P. 283-284, IN281-IN282, 285-295.
100. Агибалова Л. В., Возняковский А. П., Долматов В. Ю., Клюбин В. В. Структура суспензий ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза // Сверхтвердые материалы. — 1998. — Т. № 4. — С. 87-95.
101. Кулакова И. И., Долматов В. Ю., др. и. Химические свойства ультрадисперсных детонационных алмазов // Сверхтвердые материалы. — 2000. — Т. № 1. — С. 46-53.
102. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, № 4. — С. 740-743.
103. Holt K. B., Caruana D. J., Millán-Barrios E. J. Electrochemistry of Undoped Diamond Nanoparticles: Accessing Surface Redox States // Journal of the American Chemical Society. — 2009. — Vol. 131, N. 32. — P. 11272-11273.
104. Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Butenko Y. V., Stankus S. V., Khairulin R. A., Gutakovskii A. K. Closed curved graphite-like structures formation on micron-size diamond // Chemical Physics Letters. — 1998. — Vol. 289, N. 3-4. — P. 353-360.
105. Praver S., Nugent K. W., Jamieson D. N., Orwa J. O., Bursill L. A., Peng J. L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // Chemical Physics Letters. — 2000. — Vol. 332, N. 1-2. — P. 93-97.
106. Liu Y., Gu Z., Margrave J. L., Khabashesku V. N. Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives // Chemistry of Materials. — 2004. — Vol. 16, N. 20. — P. 3924-3930.
107. Jiang T., Xu K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation // Carbon. — 1995. — Vol. 33, N. 12. — P. 1663-1671.
108. Loktev V. F., Makal'skii V. I., Stoyanova I. V., Kalinkin A. V., Likholobov V. A., Mit'kin V. N. Surface modification of ultradispersed diamonds // Carbon. — 1991. — Vol. 29, N. 7. — P. 817-819.
109. Mironov E., Petrov E., Koretz A. Chemical aspect of ultradispersed diamond formation // Diamond and Related Materials. — 2003. — Vol. 12, N. 9. — P. 1472-1476.
110. Cataldo F., Koscheev A. P. A Study on the Action of Ozone and on the Thermal Stability of Nanodiamond // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2003. — Vol. 11, N. 3. — P. 201 - 218.
111. Kuznetsov V. L., Aleksandrov M. N., Zagoruiko I. V., Chuvilin A. L., Moroz E. M., Kolomiichuk V. N., Likholobov V. A., Brylyakov P. M., Sakovitch G. V. Study of ultradispersed diamond powders obtained using explosion energy // Carbon. — 1991. — Vol. 29, N. 4-5. — P. 665-668.

112. Mironov E., Koretz A., Petrov E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption // *Diamond and Related Materials*. — 2002. — Vol. 11, N. 3-6. — P. 872-876.
113. Pichot V., Stephan O., Comet M., Fousson E., Mory J., March K., Spitzer D. High Nitrogen Doping of Detonation Nanodiamonds // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, N. 22. — P. 10082-10087.
114. Panich A. M., Vieth H.-M., Shames A. I., Froumin N., Ôsawa E., Yao A. Structure and Bonding in Fluorinated Nanodiamond // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 114, N. 2. — P. 774-782.
115. Butenko Y. V., Kuznetsov V. L., Paukshtis E. A., Stadnichenko A. I., Mazov I. N., Moseenkov S. I., Boronin A. I., Kosheev S. V. The Thermal Stability of Nanodiamond Surface Groups and Onset of Nanodiamond Graphitization // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2006. — Vol. 14, N. 2. — P. 557 - 564.
116. Iakoubovskii K., Baidakova M. V., Wouters B. H., Stesmans A., Adriaenssens G. J., Vul A. Y., Grobet P. J. Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond // *Diamond and Related Materials*. — 2000. — Vol. 9, N. 3-6. — P. 861-865.
117. Barnard A. S., Sternberg M. Can we predict the location of impurities in diamond nanoparticles? // *Diamond and Related Materials*. — 2007. — Vol. 16, N. 12. — P. 2078-2082.
118. Evans S. Surface properties of diamond // *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* / Field J. E. — London: Academic Press, 1992.
119. Aditi D., Kirca M., Fu Y., To A. C. Surface structure and properties of functionalized nanodiamonds: a first-principles study // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22, N. 6. — P. 065706.
120. Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2005. — Vol. 178, N. 3. — P. 688-693.
121. Xu X. Y., Zhu Y. W., Wang B. C., Shen X. Q. Surface modification of nanodiamond in aqueous medium // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. — 2003. — Vol. 13. — P. 1415.
122. Nakamura T., Hasegawa M., Tsugawa K., Ohana T., Ishihara M., Koga Y. Photochemical modification of nanodiamond films with perfluorooctyl functionalities // *Diamond and Related Materials*. — 2006. — Vol. 15, N. 4-8. — P. 678-681.
123. Chen M., Zhang X.-Q., Man H. B., Lam R., Chow E. K., Ho D. Nanodiamond Vectors Functionalized with Polyethylenimine for siRNA Delivery // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2010. — Vol. 1, N. 21. — P. 3167-3171.
124. Chang I. P., Hwang K. C., Ho J.-a. A., Lin C.-C., Hwu R. J. R., Horng J.-C. Facile Surface Functionalization of Nanodiamonds // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 26, N. 5. — P. 3685-3689.

125. Barras A., Szunerits S., Marcon L., Monfilliette-Dupont N., Boukherroub R. Functionalization of Diamond Nanoparticles Using “Click” Chemistry // *Langmuir*. — 2010. — Vol. 26, N. 16. — P. 13168-13172.
126. Liang Y., Ozawa M., Krueger A. A General Procedure to Functionalize Agglomerating Nanoparticles Demonstrated on Nanodiamond // *ACS Nano*. — 2009. — Vol. 3, N. 8. — P. 2288-2296.
127. Yang L., Vail M. A., Dadson A., Lee M. L., Asplund M. C., Linford M. R. Functionalization of Deuterium- and Hydrogen-Terminated Diamond Particles with Mono- and Multilayers using Di-tert-Amyl Peroxide and Their Use in Solid Phase Extraction // *Chemistry of Materials*. — 2009. — Vol. 21, N. 19. — P. 4359-4365.
128. Yeap W. S., Chen S., Loh K. P. Detonation Nanodiamond: An Organic Platform for the Suzuki Coupling of Organic Molecules // *Langmuir*. — 2008. — Vol. 25, N. 1. — P. 185-191.
129. Cheng J., He J., Li C., Yang Y. Facile Approach to Functionalize Nanodiamond Particles with V-Shaped Polymer Brushes // *Chemistry of Materials*. — 2008. — Vol. 20, N. 13. — P. 4224-4230.
130. Tkachenko B. A., Fokina N. A., Chernish L. V., Dahl J. E. P., Liu, Carlson R. M. K., Fokin A. A., Schreiner P. R. Functionalized Nanodiamonds Part 3: Thiolation of Tertiary/Bridgehead Alcohols // *Organic Letters*. — 2006. — Vol. 8, N. 9. — P. 1767-1770.
131. Xu T., Zhao J. Z., Xu K. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1996. — Vol. 29, N. 11. — P. 2932.
132. Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. Effect of sodium oleate adsorption on the colloidal stability and zeta potential of detonation synthesized diamond particles in aqueous solutions // *Diamond and Related Materials*. — 2005. — Vol. 14, N. 2. — P. 206-212.
133. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 698-701.
134. Holt K. B., Ziegler C., Caruana D. J., Zang J., Millan-Barrios E. J., Hu J., Foord J. S. Redox properties of undoped 5 nm diamond nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2008. — Vol. 10, N. 2. — P. 303-310.
135. Affoune A. M., Prasad B. L. V., Sato H., Enoki T. Electrophoretic Deposition of Nanosized Diamond Particles // *Langmuir*. — 2000. — Vol. 17, N. 2. — P. 547-551.
136. Alimova A. N., Chubun N. N., Belobrov P. I., Detkov P. Y., Zhirnov V. V. Electrophoresis of nanodiamond powder for cold cathode fabrication. — Vol. 17 — Asheville, North Carolina (USA): AVS, 1999. — P. 715-718.
137. Bilbro G. L. Theory of electrodeposition of diamond nanoparticles // *Diamond and Related Materials*. — 2002. — Vol. 11, N. 8. — P. 1572-1577.
138. Enoki T. Diamond-to-graphite conversion in nanodiamond and electronic properties of nanodiamond-derived carbon system // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 635-640.

139. Maillard-Schaller E., Kuettel O. M., Diederich L., Schlapbach L., Zhirnov V. V., Belobrov P. I. Surface properties of nanodiamond films deposited by electrophoresis on Si(100) // *Diamond and Related Materials*. — 1999. — Vol. 8, N. 2-5. — P. 805-808.
140. Tyler T., Zhirnov V. V., Kvit A. V., Kang D., Hren J. J. Electron emission from diamond nanoparticles on metal tips // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, N. 17. — P. 2904-2906.
141. Чиганова Г. А., Бондарь В. С., Чиганов А. С. Электрофоретическое поведение гидрозолей ультрадисперсного алмаза и модифицирование его поверхности // *Коллоидный журнал*. — 1993. — Т. 55, № 4. — С. 181-183.
142. Tabata H., Fujii M., Hayashi S. Laser ablation of diamond nanoparticles suspended in solvent: synthesis of polyynes // *Chemical Physics Letters*. — 2004. — Vol. 395, N. 1-3. — P. 138-142.
143. Puzyr A. P., Bondar V. S., Belobrov P. I., Bukaemskii A. A. Preparation of nanodiamond-protein- δ -aluminum oxide complex // *Dokl. Russ. Acad. Sci.* — 2000. — Vol. 373. — P. 408.
144. Бондарь В. С., Позднякова И. О., Пузырь А. П. Применение наноалмазов для разделения и очистки белков // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 737-739.
145. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Применение частиц наноалмаза для эксперсс выделения рекомбинантного апообелина из *Escherichia Coli* // *Доклады Академии наук*. — 2000. — Т. 373, № 2. — С. 251-253.
146. Kossovsky N., Gelman A., Hnatyszyn H. J., Rajguru S., Garrell R. L., Torbati S., Freitas S. S. F., Chow G.-M. Surface-Modified Diamond Nanoparticles as Antigen Delivery Vehicles // *Bioconjugate Chemistry*. — 1995. — Vol. 6, N. 5. — P. 507-511.
147. Saini G., Jensen D. S., Wiest L. A., Vail M. A., Dadson A., Lee M. L., Shutthanandan V., Linford M. R. Core-Shell Diamond as a Support for Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography // *Analytical Chemistry*. — 2010. — Vol. 82, N. 11. — P. 4448-4456.
148. Nakagawa K., Okumura K., Shimamura T., Ikenaga N.-o., Suzuki T., Kobayashi T., Nishitani-Gamo M., Ando T. Novel Selective Oxidation of Light Alkanes Using Carbon Dioxide. Oxidized Diamond as a Novel Catalytic Medium // *Chemistry Letters*. — 2003. — Vol. 32, N. 9. — P. 866-867.
149. Okumura K., Nakagawa K., Shimamura T., Ikenaga N.-o., Nishitani-Gamo M., Ando T., Kobayashi T., Suzuki T. Direct Formation of Acetaldehyde from Ethane Using Carbon Dioxide as a Novel Oxidant over Oxidized Diamond-Supported Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, N. 48. — P. 13419-13424.
150. Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N.-o., Suzuki T., Kobayashi T., Nishitani-Gamo M., Ando T. The Role of Chemisorbed Oxygen on Diamond Surfaces for the Dehydrogenation of Ethane in the Presence of Carbon Dioxide // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, N. 17. — P. 4048-4056.

151. Nakagawa K., Nishimoto H., Kikuchi M., Egashira S., Enoki Y., Ikenaga N.-o., Suzuki T., Nishitani-Gamo M., Kobayashi T., Ando T. Synthesis Gas Production from Methane Using Oxidized-Diamond-Supported Group VIII Metal Catalysts // *Energy & Fuels*. — 2003. — Vol. 17, N. 4. — P. 971-976.
152. Wang S., Zhu Z. H. Catalytic Conversion of Alkanes to Olefins by Carbon Dioxide Oxidative Dehydrogenation A Review // *Energy & Fuels*. — 2004. — Vol. 18, N. 4. — P. 1126-1139.
153. Nakagawa K., Kikuchi M., Nishitani-Gamo M., Oda H., Gamo H., Ogawa K., Ando T. CO₂ Reforming of CH₄ over Co/Oxidized Diamond Catalyst // *Energy & Fuels*. — 2008. — Vol. 22, N. 6. — P. 3566-3570.
154. Nakagawa K., Nishitani-Gamo M., Ando T. Hydrogen production from methane for fuel cell using oxidized diamond-supported catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2005. — Vol. 30, N. 2. — P. 201-207.
155. Nishimoto H.-a., Nakagawa K., Ikenaga N.-o., Nishitani-Gamo M., Ando T., Suzuki T. Partial oxidation of methane to synthesis gas over oxidized diamond catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — 2004. — Vol. 264, N. 1. — P. 65-72.
156. Duley W. W., Grishko V. I. Evolution of Carbon Dust in Aromatic Infrared Emission Sources: Formation of Nanodiamonds // *The Astrophysical Journal Letters*. — 2001. — Vol. 554, N. 2. — P. L209.
157. Jones A. P., d'Hendecourt L. B., Sheu S. Y., Chang H. C., Cheng C. L., Hill H. G. M. Surface C–H stretching features on meteoritic nanodiamonds // *Astronomy & Astrophysics*. — 2004. — Vol. 416, N. 1. — P. 235-241.
158. Koscheev A. P., Serzhantov A. E., Merchel S., Ott U., Guillois O., Reynaud C. Surface chemistry of chemically treated diamond nanograins // 34th Lunar and Planetary Science Conference — Houston, TX, The Lunar and Planetary Institute, 2003, March 17-21. — P. 1287.
159. Mutschke H., et al. Facts and Artifacts in Interstellar Diamond Spectra // *The Astrophysical Journal Letters*. — 1995. — Vol. 454, N. 2. — P. L157.
160. Ott U. Nanodiamonds in meteorites: properties and astrophysical context // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. — 2009. — Vol. 37, N. 2. — P. 779-784.
161. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. E., Vul A. Y., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43, N. 8. — P. 1722-1730.
162. Osawa E. Monodisperse single nanodiamond particulates // *Pure and Applied Chemistry*. — 2008. — Vol. 80, N. 7. — P. 1365-1379.

163. Ozawa M., Inaguma M., Takahashi M., Kataoka F., Krueger A., Osawa E. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids // *Advanced Materials*. — 2007. — Vol. 19, N. 9. — P. 1201-+.
164. Fedutik Y. A., Antipov A. A., Maltseva E. A., Kalachev A. A., M. G. T. Non-aggregated Detonation Nanodiamonds // 3rd International Symposium «Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications» — St. Petersburg; Russia, 2008. — P. 65-72.
165. Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D. An efficient purification method for detonation nanodiamonds // *Diamond and Related Materials*. — 2008. — Vol. 17, N. 1. — P. 13-22.
166. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 629-632.
167. Сиротинкин Н. В., Возняковский А. П., Ершова А. Н. Модель формирования трехмерных полиуретановых пленок под действием наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 725-726.
168. Неверовская А. Ю., Возняковский А. П., Долматов В. Ю. Структура дисперсионной среды и седиментационная устойчивость суспензий наноалмазов детонационного синтеза // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С.
169. Morita Y., Takimoto T., Yamanaka H., Kumekawa K., Morino S., Aonuma S., Kimura T., Komatsu N. A Facile and Scalable Process for Size-Controllable Separation of Nanodiamond Particles as Small as 4 nm // *Small*. — 2008. — Vol. 4, N. 12. — P. 2154-2157.
170. Chukhaeva S. I. Synthesis, properties, and applications of fractionated nanodiamonds // *Physics of the Solid State*. — 2004. — Vol. 46, N. 4. — P. 625-628.
171. Williams O. A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste L., Nebel C. E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, N. 8. — P. 4824-4830.
172. Grichko V., Tyler T., Grishko V. I., Shenderova O. Nanodiamond particles forming photonic structures // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19, N. 22. — P. 225201.
173. Voznyakovskii A. P., Kudoyarov M. F., Pozdnyakov O. F. Self-organization processes and sedimentation stability in detonation nanodiamond suspensions // *Technical Physics Letters*. — 2007. — Vol. 33, N. 10. — P. 865-868.
174. Voznyakovskii A. P. Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds // *Physics of the Solid State*. — 2004. — Vol. 46, N. 4. — P. 644-648.
175. Barnard A. S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — Vol. 18, N. 34. — P. 4038-4041.

176. Gibson N., Shenderova O., Luo T. J. M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D. W. Colloidal stability of modified nanodiamond particles // *Diamond and Related Materials*. — 2009. — Vol. 18, N. 4. — P. 620-626.

177. Алексенский А. Е., Осипов В. Ю., Дидейкин А. Т., Вуль А. Я., Adriaenssens G. J., Афанасьев В. В. Исследование агрегации кластеров ультрадисперсного алмаза методом атомно-силовой микроскопии // *Письма в ЖТФ*. — 2000. — Т. 26, № 18. — С. 28-35.

178. Вуль А. Я., Голубев В. Г., Грудинкин С. А., Kruger A., Naramoto H. Начальные стадии роста алмазной пленки при использовании наноалмазов в качестве центров зародышеобразования // *Письма в ЖТФ*. — 2002. — Т. 28, № 18. — С. 77-83.

179. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders // *Chemistry of Materials*. — 2008. — Vol. 21, N. 2. — P. 273-279.

180. Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S. O., Gogotsi Y. Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air // *Journal of the American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128, N. 35. — P. 11635-11642.

181. Burlison T., Yusuf N., Stanishevsky A. Surface modification of nanodiamonds and analysis by IR Spectroscopy // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. — 2009. — Vol. 37, N. 2. — P. 258-263.

182. Spitsyn B. V., Davidson J. L., Gradoboev M. N., Galushko T. B., Serebryakova N. V., Karpukhina T. A., Kulakova I. I., Melnik N. N. Inroad to modification of detonation nanodiamond // *Diamond and Related Materials*. — 2006. — Vol. 15, N. 2-3. — P. 296-299.

183. Spitsyn B. V., Gradoboev M. N., Galushko T. B., Karpukhina T. A., Serebryakova N. V., Kulakova I. I., Melnik N. N. Purification and Functionalization of Nanodiamond // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Gruen D. и др. Springer Netherlands, 2005. — P. 241-252.

184. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Дидейкин А. Т., Сиклицкий В. И., Вуль С. П. Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза // *Физика твердого тела*. — 2000. — Т. 42, № 8. — С. 1531-1534.

185. Kuznetsov V. L., Butenko Y. V. Synthesis and properties of nanostructured carbon materials: nanodiamond, onion-like carbon and carbon nanotubes // *Nanostructured materials and coating for biomedical and sensor applications* / Gogotsi Y. G., Uvarova I. V. — Dordrecht: Kluwer Academic, 2003. — P. 187.

186. Кощеев А. П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. — 2008. — Т. 52, № 5. — С. 88-96.

187. Верещагин А. Л., Петрова Л. А., Брыляков П. М. Полярографические исследования алмазоподобной фазы углерода // *Сверхтвердые материалы*. — 1992. — Т. № №1. — С. 14-16.
188. Жуков А. Н., Гареева Ф. Р., Алексенский А. Е., Вуль А. Я. Поверхностный заряд частиц детонационного наноалмаза в водных растворах простых 1-1-валентных электролитов // *Журнал физической химии*. — 2010. — Т. 72, № 5. — С. 635-642.
189. Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 621-628.
190. Губаревич Т. М., Турицына О. Ф., Полева Л. И., Тыщецкая А. В. // *Журнал прикладной химии*. — 1992. — Т. 65, №. — С. 1269.
191. Aleksenskii A., Baidakova M., Vul' A., Davydov V., Pevtsova Y. Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters // *Physics of the Solid State*. — 1997. — Vol. 39, N. 6. — P. 1007-1015.
192. Novel Aspects of Diamond: From Growth to Applications // *Novel Aspects of Diamond: From Growth to Applications* / Yang N. — Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2015. — P. 1-325.
193. Attia N. F., Rao J. P., Geckeler K. E. Nanodiamond-polymer nanoparticle composites and their thin films // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2014. — Vol. 16, N. 4.
194. *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications* /. — Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing, 2006. — 624 p.
195. Dolmatov V. Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 70, N. 7. — P. 607-626.
196. Chen P., Huang F., Yun S. Characterization of the condensed carbon in detonation soot // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41, N. 11. — P. 2093-2099.
197. Zou Q., Li Y. G., Zou L. H., Wang M. Z. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation // *Materials Characterization*. — 2009. — Vol. 60, N. 11. — P. 1257-1262.
198. Ferrer N., Nogués-Carulla J. M. Characterisation study of cut gem diamond by IR spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. — 1996. — Vol. 5, N. 6-8. — P. 598-602.
199. Kuznetsov V. L., Butenko Y. V. Nanodiamond Graphitization and Properties of Onion-Like Carbon // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Gruen D. и др. Springer Netherlands, 2005. — P. 199-216.
200. Duley W. W., Grishko V. I., Shenderova O. A. Infrared Spectra of Explosion Nanodiamonds: A Comparison with Spectra of Hydrogenated Amorphous Carbon Films // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Gruen D. и др. Springer Netherlands, 2005. — P. 283-287.

201. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 585-590.
202. Ji S., Jiang T., Xu K., Li S. FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface // Applied Surface Science. — 1998. — Vol. 133, N. 4. — P. 231-238.
203. Xu K., Xue Q. A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 633-634.
204. Тапраева Ф. М., Пушкин А. Н., Кулакова И. И., Руденко А. П., Елагин А. А., Тихомиров С. В. // Журнал физической химии. — 1990. — Т. 64, №. — С. 2445.
205. Ando T., Ishii M., Kamo M., Sato Y. Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. — 1993. — Vol. 89, N. 11. — P. 1783-1789.
206. Boehm H. P. Surface Properties of Carbons // Studies in Surface Science and Catalysis / Claudio Morterra A. Z., Giacomo C. Elsevier, 1989. — P. 145-157.
207. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules / Lin-Vien D., Colthup B. N., Fateley G. W., Grasselli G. J. — 1st изд. — Boston: Academic Press, 1991.
208. Dandekar A., Baker R. T. K., Vannice M. A. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS // Carbon. — 1998. — Vol. 36, N. 12. — P. 1821-1831.
209. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz M. The $[V-C=C-V]$ Divacancy and the Interstitial Defect in Diamond: Vibrational Properties // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114, N. 21. — P. 9563-9567.
210. The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. / Gordon A. J., Ford R. A. — New York: John Wiley & Sons, 1972.
211. Верещагин А. Л. Свойства детонационных наноалмазов. — Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. — P. 134.
212. Губаревич Т. М., Костюкова Н. М., Сатаев Р. Р., Фомина Л. В. Исследование микропримесного состава ультрадисперсного алмаза // Сверхтвердые материалы. — 1991. — Т. № 5. — С. 30-34.
213. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Gvyazdovskaya V. L. Diamond — an adsorbent of a new type // Diamond and Related Materials. — 2000. — Vol. 9, N. 12. — P. 2002-2005.
214. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Ishchenko E. V., Gvyazdovskaya V. L., Bazalii G. A. Adsorption and catalytic processes on the surface of nanosized diamond // Journal of Superhard Materials. — 2002. N. 6. — P. 10-15.

215. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine /. — New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. — 304 p.
216. Ефимов О. Н., Вершинин Н. Н., Таций В. Ф., Гусев А. Л., Гольдшлегер Н. Ф. Наноалмазы и катализ // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — Т. № 6 (50). — С. 98-109.
217. Turova O. V., Starodubtseva E. V., Vinogradov M. G., Sokolov V. I., Abramova N. V., Vul A. Y., Alexenskiy A. E. Palladium supported on detonation nanodiamond as a highly effective catalyst of the C = C and C C bond hydrogenation // Catalysis Communications. — 2011. — Vol. 12, N. 7. — P. 577-579.
218. Vershinin N. N., Efimov O. N., Bakaev V. A., Aleksenskii A. E., Baidakova M. V., Sitnikova A. A., Vul A. Y. Detonation Nanodiamonds as Catalyst Supports // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2011. — Vol. 19, N. 1-2. — P. 63-68.
219. Song L., Connolly M., Fernández-Cruz M. L., Vijver M. G., Fernández M., Conde E., de Snoo G. R., Peijnenburg W. J. G. M., Navas J. M. Species-specific toxicity of copper nanoparticles among mammalian and piscine cell lines // Nanotoxicology. — 2013. — Vol. 8, N. 4. — P. 383-393.
220. Böhmert L., Girod M., Hansen U., Maul R., Knappe P., Niemann B., Weidner S. M., Thünemann A. F., Lampen A. Analytically monitored digestion of silver nanoparticles and their toxicity on human intestinal cells // Nanotoxicology. — 2014. — Vol. 8, N. 6. — P. 631-642.
221. Wang B., Feng W. Y., Wang T. C., Jia G., Wang M., Shi J. W., Zhang F., Zhao Y. L., Chai Z. F. Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice // Toxicol Lett. — 2006. — Vol. 161, N. 2. — P. 115-123.
222. Li J.-h., Liu X.-r., Zhang Y., Tian F.-f., Zhao G.-y., Yu Q.-l.-y., Jiang F.-l., Liu Y. Toxicity of nano zinc oxide to mitochondria // Toxicology Research. — 2012. — Vol. 1, N. 2. — P. 137-144.
223. Chang X., Zhang Y., Tang M., Wang B. Health effects of exposure to nano-TiO₂: a meta-analysis of experimental studies // Nanoscale Res Lett. — 2013. — Vol. 8, N. 1. — P. 51.
224. Aleksenskii A., Vul' A., Konyakhin S., Reich K., Sharonova L., Eidel'man E. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols // Physics of the Solid State. — 2012. — Vol. 54, N. 3. — P. 578-585.
225. Liu X., Guo L., Morris D., Kane A. B., Hurt R. H. Targeted removal of bioavailable metal as a detoxification strategy for carbon nanotubes // Carbon. — 2008. — Vol. 46, N. 3. — P. 489-500.
226. Kozyrev N. Using the tracer method to study detonation processes // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2008. — Vol. 44, N. 6. — P. 698-703.
227. Lam C. W., James J. T., McCluskey R., Arepalli S., Hunter R. L. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks // Crit Rev Toxicol. — 2006. — Vol. 36, N. 3. — P. 189-217.

228. Qi W., Li Z., Bi J. J., Wang J., Wang J. J., Sun T. L., Guo Y. A., Wu W. S. Biodistribution of co-exposure to multi-walled carbon nanotubes and nanodiamonds in mice // *Nanoscale Research Letters*. — 2012. — Vol. 7.
229. Magdalinova N. A., Klyuev M. V., Vershinin N. N., Efimov O. N. Pt- and Pd-containing nanodiamonds in hydrogenation and hydroamination reactions // *Kinetics and Catalysis*. — 2012. — Vol. 53, N. 4. — P. 482-485.
230. Magdalinova N. A., Kalmykov P. A., Klyuev M. V. Palladium-containing nanodiamonds in hydrogenation and hydroamination // *Petroleum Chemistry*. — 2012. — Vol. 52, N. 5. — P. 299-304.
231. Golubina E. V., Lokteva E. S., Majouga A. G., Lobanov M. V., Lunin V. V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20, N. 7. — P. 960-964.
232. Tsoncheva T., Mavrodinova V., Ivanova L., Dimitrov M., Stavrev S., Minchev C. Nickel modified ultrananosized diamonds and their application as catalysts in methanol decomposition // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2006. — Vol. 259, N. 1-2. — P. 223-230.
233. Mavrodinova V., Popova M., Kolev I., Stavrev S., Minchev C. Effect of the preparation conditions of Ni-supported shock-wave synthesized nanodiamond catalysts: FT-IR and catalytic considerations // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, N. 17. — P. 7115-7123.
234. Tsoncheva T., Ivanova L., Paneva D., Dimitrov M., Mitov I., Stavrev S., Minchev C. Iron-oxide-modified nanosized diamond: Preparation, characterization, and catalytic properties in methanol decomposition // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2006. — Vol. 302, N. 2. — P. 492-500.
235. Tsoncheva T., Dimitrov M., Ivanova L., Paneva D., Mitev D., Tsintsarski B., Mitov I., Stavrev S., Minchev C. Iron oxide modified diamond blends containing ultradispersed diamond // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2006. — Vol. 300, N. 1. — P. 183-189.
236. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Zabuga V. Y., Tsapyuk G. G., Panova A. N., Bazalii G. A. The effect of surface modification on thermal stability of nanodiamonds // *Journal of Superhard Materials*. — 2008. — Vol. 30, N. 5. — P. 305-310.
237. Bogatyreva G. P., Zabuga V. Y., Tsapyuk G. G., Kuzmich A. N. Influence of micro-impurities of ultradispersed diamond on the oxidation kinetics // *Rock cutting and metal-machining tools - machinery and technology of its production and application: Proceedings*. — 2004. N. 6. — P. 107-110.
238. Novikov N. V., Bogatyreva G. P. Nanodiamonds of static and detonation syntheses and prospects for their applications // *Journal of Superhard Materials*. — 2008. — Vol. 30, N. 2. — P. 73-81.
239. Dolmatov V. Y. On elemental composition and crystal-chemical parameters of detonation nanodiamonds // *Journal of Superhard Materials*. — 2009. — Vol. 31, N. 3. — P. 158-164.

240. Губаревич Т. М., Кулагина Ю. В., Полева Л. И., Пятериков В. Ф., Долматов В. Ю. Меллитовая кислота из конденсированного алмазсодержащего углерода детонационной природы // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 8. — С. 1882-1885.

241. Мордвинова Л. Е., Шамшуринов А. В. Аппроксимация функциями Лоренца спектральных данных о составе детонационных наноалмазов // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — Т. № 6 (50). — С. 90-93.

242. Lokteva E. S., Golubina E. V., Kachevskii S. A., Kharlanov A. N., Erokhin A. V., Lunin V. V. Ultradispersed diamond as a new carbon support for hydrodechlorination catalysts // Kinetics and Catalysis. — 2011. — Vol. 52, N. 1. — P. 145-155.

243. Novikov N. V., Bogatyreva G. P., Nevstruev G. F., Il'nitskaya G. D., Voloshin M. N. Magnetic methods of purification control of nanodiamond powders // Physics of the Solid State. — 2004. — Vol. 46, N. 4. — P. 672-674.

244. Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W., Aleksenskii A. E., Baidakova M. V., Dideikin A. T., Osipov V. Y., Siklitski V. I., Osawa E., Ozawa M., Vul A. Y. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2002. — Vol. 63, N. 11. — P. 1993-2001.

245. Aleksenskiy A. E., Eydelman E. D., Vul A. Y. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds // Nanoscience and Nanotechnology Letters. — 2011. — Vol. 3, N. 1. — P. 68-74.

246. Mitev D. P., Townsend A. T., Paull B., Nesterenko P. N. Direct sector field ICP-MS determination of metal impurities in detonation nanodiamond // Carbon. — 2013. — Vol. 60, N. 0. — P. 326-334.

247. Dubois M., Guérin K., Petit E., Batische N., Hamwi A., Komatsu N., Giraudet J. r. m., Pirotte P., Masin F. Solid-State NMR Study of Nanodiamonds Produced by the Detonation Technique // The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Vol. 113, N. 24. — P. 10371-10378.

248. The Sadtler Handbook of Infrared Spectra / Сост. Simons W. W. — Philadelphia, US: Sadtler Research Laboratories, 1978.

249. Panich A. M. Solid state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons // Diamond and Related Materials. — 2007. — Vol. 16, N. 12. — P. 2044-2049.

250. Dubois M., Guerin K., Batische N., Petit E., Hamwi A., Komatsu N., Kharbache H., Pirotte P., Masin F. Solid State NMR study of nanodiamond surface chemistry // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. — 2011. — Vol. 40, N. 4. — P. 144-154.

251. Panich A. M., Shames A. I., Vieth H. M., Ōsawa E., Takahashi M., Vul A. Y. Nuclear magnetic resonance study of ultrananocrystalline diamonds // Eur. Phys. J. B. — 2006. — Vol. 52, N. 3. — P. 397-402.

252. Fang X., Mao J., Levin E. M., Schmidt-Rohr K. Nonaromatic Core–Shell Structure of Nanodiamond from Solid-State NMR Spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, N. 4. — P. 1426-1435.
253. Alam T. M. Solid-state ^{13}C magic angle spinning NMR spectroscopy characterization of particle size structural variations in synthetic nanodiamonds // *Materials Chemistry and Physics*. — 2004. — Vol. 85, N. 2-3. — P. 310-315.
254. Белобров, П.И., Гордеев С. К., Петраковская Е. А., Фалалеев О. В. Парамагнитные свойства наноалмазов // *Доклады Академии Наук*. — 2001. — Т. №. — С.
255. Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W., Alexenskii A. E., Baidakova M. V., Dideikin A. T., Osipov V. Y., Siklitski V. I., Osawa E., Ozawa M., Vul A. Y. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2002. — Vol. 63, N. 11. — P. 1993-2001.
256. Prasad B. L. V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Rao A. M., Eklund P. C., Oshida K., Endo M. Heat-treatment effect on the nanosized graphite pi -electron system during diamond to graphite conversion // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, N. 16. — P. 11209.
257. Andersson O. E., Prasad B. L. V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshikawa M., Bandow S. Structure and electronic properties of graphite nanoparticles // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, N. 24. — P. 16387.
258. Ivanov-omskii V. I., Tolmatchev A. V., Yastrebov S. G. Optical absorption of amorphous carbon doped with copper // *Philosophical Magazine Part B*. — 1996. — Vol. 73, N. 4. — P. 715 - 722.
259. Chu V., Conde J. P., Jarego J., Brogueira P., Rodriguez J., Barradas N., Soares J. C. Transport and photoluminescence of hydrogenated amorphous silicon--carbon alloys // *Journal of Applied Physics*. — 1995. — Vol. 78, N. 5. — P. 3164-3173.
260. Stumm P., Drabold D. A. Structural and electronic properties of nitrogen doped fourfold amorphous carbon // *Solid State Communications*. — 1995. — Vol. 93, N. 7. — P. 617-621.
261. Tomita S., Hayashi S., Tsukuda Y., Fujii M. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy of carbon onions // *Physics of the Solid State*. — 2002. — Vol. 44, N. 3. — P. 450-453.
262. Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Optical extinction properties of carbon onions prepared from diamond nanoparticles // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 66, N. 24. — P. 245424.
263. Vul A. Y., Eydelman E. D., Sharonova L. V., Aleksenskiy A. E., Konyakhin S. V. Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20, N. 3. — P. 279-284.
264. Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M., Couris S., Korovin S., Detkov P., Kuznetsov V., Pimenov S., Pustovoi V. Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 357, N. 5-6. — P. 336-340.

265. Михеев Г. М., Пузырь А. П., Ванюков В. В., Пуртов К. В., Могилева Т. Н., Бондарь В. С. Нелинейное рассеяние света в гидрозоле наноалмазов // Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36, № 8. — С. 23-32.
266. ГОСТ 27593-88 (2005): Почвы. Термины и определения (взамен ГОСТ 17.4.1.03-84). — Москва: Стандартиформ, 2006. — 9 р.
267. ISO 8655-2-2002 (confirmed in 2013): Piston-operated volumetric apparatus.-- Part 2: Piston pipettes. International Organization for Standardization, 2002. — 11 р.
268. ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний. — Москва: Стандартиформ, 2006. — 15 р.
269. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. — москва: Стандартиформ, 2008. — 19 р.
270. ГОСТ 8.234-77 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные. Методы и средства поверки. — Москва: Стандартиформ, 2008. — 20 р.
271. ГОСТ Р 52501-2005, ISO 3696-1987 Вода для лабораторного анализа. Технические условия. Стандартиформ, 2006. — 11 р.
272. IUPAC - Stability constant Database. Royal Society of Chemistry. SCQuery, Version 1.38, 1994.
273. Korobov M. V., Avramenko N. V., Bogachev A. G., Rozhkova N. N., Ōsawa E. Nanophase of Water in Nano-Diamond Gel // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Vol. 111, N. 20. — P. 7330-7334.
274. Korobov M. V., Batuk M. M., Avramenko N. V., Ivanova N. I., Rozhkova N. N., Osawa E. Aggregate structure of "single-nano buckydiamond" in gel and dried powder by differential scanning calorimetry and nitrogen adsorption // Diamond and Related Materials. — 2010. — Vol. 19, N. 5-6. — P. 665-671.
275. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays] // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. — 1918. — P. 98-100.
276. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' // Nat Nano. — 2011. — Vol. 6, N. 9. — P. 534-534.
277. Kroon R. E. Nanoscience and the Scherrer equation versus the 'Scherrer-Göttingen equation'. // South African Journal of Science. — 2013. — Vol. 109 (5/6). — P. Art. #a0019.

278. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // *Journal of Applied Crystallography*. — 1978. — Vol. 11, N. 2. — P. 102-113.
279. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metallurgica*. — 1953. — Vol. 1, N. 1. — P. 22-31.
280. Stokes A. R., Wilson A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I // *Proceedings of the Physical Society*. — 1944. — Vol. 56, N. 3. — P. 174.
281. Osswald S., Havel M., Mochalin V., Yushin G., Gogotsi Y. Increase of nanodiamond crystal size by selective oxidation // *Diamond and Related Materials*. — 2008. — Vol. 17, N. 7-10. — P. 1122-1126.
282. Ishikiriyama K., Todoki M., Motomura K. Pore Size Distribution (PSD) Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning Calorimetry: I. Optimization for Determination of PSD // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1995. — Vol. 171, N. 1. — P. 92-102.
283. CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 77th изд. — Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
284. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Давыдов В. Ю., Певцова Ю. А. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // *Физика твердого тела*. — 1997. — Т. 39, № 6. — С. 1125-1134.
285. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. — М.: МГУ, 1976. — P. 232.
286. Выровец И. И., Грицына В. И., Опалев О. А., Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. Использование микро- и нанодисперсного алмаза для осаждения поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде // *Физическая инженерия поверхности*. — 2007. — Т. 5, № 1-2. — С. 87-93.
287. Sholupov S. E., Ganeyev A. A. Zeeman Atomic-Absorption Spectrometry Using High-Frequency Modulated Light Polarization // *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. — 1995. — Vol. 50, N. 10. — P. 1227-1236.
288. Sholupov S. E., Ganeev A. A., Timofeev A. D., Ivankov V. M. Zeeman Modulation Polarization Spectroscopy - New Possibilities in Differential Absorption Analysis // *Journal of Analytical Chemistry*. — 1995. — Vol. 50, N. 6. — P. 589-594.
289. Ganeev A., Sholupov S. E., Slyadnev M. N. Zeeman modulation polarization spectrometry as a version of atomic-absorption analysis: Potential and limitations // *Journal of Analytical Chemistry*. — 1996. — Vol. 51, N. 8. — P. 788-796.
290. Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Mashyanov N. R., Sobolev M. B. Mercury values in urine from inhabitants of St.Petersburg // *Water, Air and Soil Pollution*. — 1997. — Vol. 97. — P. 193-198.

291. Dolde F., Fedder H., Doherty M. W., Noebauer T., Rempp F., Balasubramanian G., Wolf T., Reinhard F., Hollenberg L. C. L., Jelezko F., Wrachtrup J. Electric-field sensing using single diamond spins // *Nature Physics*. — 2011. — Vol. 7, N. 6. — P. 459-463.

292. ГОСТ Р ИСО 5725-2002: Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — Москва: Стандартинформ, 2006.

293. Fahrenfort J. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds // *Spectrochimica Acta*. — 1961. — Vol. 17, N. 7. — P. 698-709.

294. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*. / Bialkowski S. E.; Под ред. Winefordner J. D.: Wiley, 1996. *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*.

295. Nedosekin D. A., Sarimollaoglu M., Galanzha E. I., Sawant R., Torchilin V. P., Verkhusha V. V., Ma J., Frank M. H., Biris A. S., Zharov V. P. Synergy of photoacoustic and fluorescence flow cytometry of circulating cells with negative and positive contrasts // *J Biophotonics*. — 2012. — P. 425-434.

296. Nedosekin D. A., Galanzha E. I., Ayyadevara S., Shmookler Reis R. J., Zharov V. P. Photothermal confocal spectromicroscopy of multiple cellular chromophores and fluorophores // *Biophys J*. — 2012. — Vol. 102, N. 3. — P. 672-681.

297. Galanzha E. I., Zharov V. P. Photoacoustic flow cytometry // *Methods*. — 2012. — Vol. 57, N. 3. — P. 280-296.

298. Zharov V. P. Ultrasharp nonlinear photothermal and photoacoustic resonances and holes beyond the spectral limit // *Nature Photonics*. — 2011. — Vol. 5, N. 2. — P. 110-116.

299. Tuchin V. V., Tárnok A., Zharov V. P. In vivo flow cytometry: A horizon of opportunities // *Cytometry Part A*. — 2011. — Vol. 79A, N. 10. — P. 737-745.

300. Дерягин Б. В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) // *Успехи химии*. — 1979. — Т. 48, № 4. — С. 675-721.

301. Титова И. А. Обеспечение агрегативной и седиментационной устойчивости графитосодержащих композиций // кандидат химических наук 02.00.11. — Москва: Московский Орден Ленина и Ордена Трудового Красного Знамени химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева, 1985. — P. 178.

302. Vallar S., Houivet D., El Fallah J., Kervadec D., Haussonne J. M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements // *Journal of the European Ceramic Society*. — 1999. — Vol. 19, N. 6-7. — P. 1017-1021.

303. D4187-82 Methods of Test for Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water (Withdrawn 1990).

304. Nedosekin D. A., Galanzha E. I., Ayyadevara S., Shmookler Reis R. J., Zharov V. P. Photothermal confocal spectromicroscopy of multiple cellular chromophores and fluorophores // *Biophysical Journal*. — 2012. — Vol. 102, N. 3. — P. 672-681.

305. Nedosekin D. A., Sarimollaoglu M., Ye J. H., Galanzha E. I., Zharov V. P. In vivo ultra-fast photoacoustic flow cytometry of circulating human melanoma cells using near-infrared high-pulse rate lasers // *Cytometry A*. — 2011. — Vol. 79, N. 10. — P. 825-833.

306. Nedosekin D. A., Brusnichkin A. V., Luk'yanov A. Y., Eremin S. A., Proskurnin M. A. Heterogeneous thermal-lens immunoassay for small organic compounds: determination of 4-aminophenol // *Appl Spectrosc*. — 2010. — Vol. 64, N. 8. — P. 942-948.

Приложение А. Характеристики коммерческих наноалмазов

Таблица 49. Характеристики наноалмазов RUDDM 0–150

Форма	Порошок
Цвет	Темно-серый
Насыпная плотность, г/см ³	0.5–0.6
Содержание неалмазного углерода	Отсутствует
Поверхностное загрязнение частиц	Пониженное
Удельная поверхность, м ² /г	350
Тип распределения частиц по размерам	Логнормальное
Средний массовый размер частиц, (D50), нм*	150
Дисперсия	2.0
Средний размер кристалла, нм	3.5
Образование суспензии без ультразвуковой обработки	Возможно
Способность многократной сушки суспензии, последующего образования суспензии из сухого порошка	Присутствует
Стабильность суспензий	Высокая
Стабильность органоэолой в полярных растворителях	Высокая
Агломерация при замораживании-размораживании суспензии	Отсутствует
Агломерации при кипячении или автоклавировании	Присутствует
Возможность получить определенные концентрации суспензии	Возможно
Коллоидная стабильность в маслах (без осаждения в течение 2 месяцев)	–
Коллоидная стабильность во время электрофореза постоянного/переменного тока (не образуются неразрушаемые агрегаты).	–

* Анализатор размера частиц COULTER №5

Таблица 50. Характеристики наноалмазов SDND

Форма	Раствор 5 мас.% (50 мг/мл)
Цвет	Черный
Удельная поверхность порошка, м ² /г	320–350
Стабильность суспензий в воде	Высокая
Стабильность суспензий в органических растворителях	Высокая
Содержание сажи, вес.%	<0.4
Средний размер кластера, нм	3.5–5.2
Размер частиц в растворе (ДЛС), нм	5–15
Примеси	Свободен от примесей перемалывающих механизмов, получен методом химического дезагрегирования

Таблица 51. Характеристики наноалмазов NanoAmando

Форма	Порошок
Цвет	От коричневого до черного
Чистота	>90%
Биосовместимость	Цитотоксичность не обнаружена
Применение	Материал широкого применения (за исключением использования для оптики)

Таблица 52. Характеристики наноалмазов NanoPure-GO1

Форма	Порошок
Цвет	Светло-коричневый
Насыпная плотность, г/см ³	0.69
Пикнометрическая плотность, г/см ³	3.18
Удельная поверхность (по методу БЭТ), минимально, м ² /г	350
Содержание неалмазного углерода	следы
Содержание примесей, вес. %:	
Fe	<0.3
Cu	<0.01
Zn	<0.01
Mn	<0.01
Si + Cr + Ca + Ti	<0.01
Потери массы при нагреве, максимальные, вес. %	2.4
Остаток после сжигания, максимальный, вес. %	1.4
Средний размер кластера, нм	4

Таблица 53. Характеристики наноалмазов УДА-ГО-СП

Форма	Порошок
Цвет	Серый
Метод получения	Химическая очистка алмазосодержащей шихты типа В (АШ-В)
Размер и форма	Полидисперсный порошок со сферическими частицами
Удельная поверхность порошка, м ² /г	295
Объем пор, см ³ /г	0.84
Удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов, мг-экв/г	0.495×10^{-3}
Электрокинетический потенциал водной суспензии, мВ	-59.44 (рН 10)
Окисляемые формы углерода, %	1.2
Степень окислительного разложения:	0.98
Функциональные поверхностные группы:	CO ₂ H, CO ₂ R, CH _x , C-N, C=N, C-O-O, OH, CO
Применение	Спеченные и поликристаллические композиционные материалы, микроабразивные и полировальные композиции, краски

Приложение Б.

Методика 38. Приготовление растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для приготовления базового раствора №1 в мерную колбу на 50.0 мл помещали 5.00 г гексагидрата сульфата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 291.03$ г/моль), растворяли, разбавляли до метки дистиллированной водой. Аналогично для приготовления базового раствора №2 в мерную колбу на 50.0 мл помещали 20.00 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получали базовые растворы с концентрацией 0.1 г/мл (0.344 моль/л) и 0.4 г/мл (1.374 моль/л) соответственно. Рабочие растворы готовили согласно табл. 54 в полипропиленовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл.

Таблица 54 — Составы рабочих растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Объем базового раствора №1, мкл	100	200	300	400	500	600	700	800
Объем воды, мкл	1900	1800	1700	1600	1500	1400	1300	1200
Объем базового раствора №1, мкл	900	1000	1100	1200	1400	1600	1800	2000
Объем воды, мкл	1100	1000	900	800	600	400	200	0
Объем базового раствора №2, мкл	600	700	800	900	1000	1400	1800	—
Объем воды, мкл	1900	1800	1700	1600	1500	1400	1300	—

Методика 39. Приготовление растворов генцианового фиолетового

Для приготовления базового раствора в мерную колбу на 50.0 мл помещали 50 мг генцианового фиолетового $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ ($M = 407.979$ г/моль), растворяли, разбавляли до метки дистиллированной водой, получали раствор с концентрацией 1 мг/мл (2.451 ммоль/л). Рабочие растворы готовили согласно табл. 55 в полипропиленовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл.

Таблица 55 — Составы рабочих растворов генцианового фиолетового

Объем базового раствора, мкл	1	5	10	20	30	40	50	60	70
Объем воды, мкл	1999	1995	1990	1980	1970	1960	1950	1940	1930
Объем базового раствора, мкл	80	90	100	120	140	180	200	220	260
Объем воды, мкл	1920	1910	1900	1880	1860	1820	1800	1780	1740
Объем базового раствора, мкл	300	400	500	600	700	800	900	1000	2000
Объем воды, мкл	1700	1600	1500	1400	1300	1200	1100	1000	0

Методика 40. Приготовление растворов ферроина

Для приготовления базового раствора в мерную колбу на 50.0 мл помещали 50 мг ферроина ($M = 692.52$ г/моль), растворяли, разбавляли до метки дистиллированной водой, получали раствор с концентрацией 1 мг/мл (1.444 ммоль/л). Рабочие растворы готовили согласно табл. 56 в полипропиленовых пробирках типа Eppendorf объемом 2 мл.

Таблица 56 — Составы рабочих растворов ферроина

Объем базового раствора, мкл	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	150	200
Объем воды, мкл	1990	1980	1970	1960	1950	1940	1930	1920	1910	1900	1850	1800
Объем базового раствора, мкл	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
Объем воды, мкл	1750	1700	1650	1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1250	1200

Таблица 57. Сравнение параметров градуировочных функций $y = (A \pm \Delta A) + (B \pm \Delta B)c$ ($P = 0.95$) фотометрического определения нитрата кобальта, генцианового фиолетового и наноалмазов RUDDM (1) на спектрофотометре и лазерном фотометре при различных длинах волн

λ , нм	Спектрофотометр						Лазерный фотометр					
	A	$\pm A$	B	$\pm B$	r	N	A	$\pm A$	B	$\pm B$	r	N
Нитрат кобальта (c в моль/л)												
532.0	0.005	0.008	3.793	0.030	0.99987	21	0.002	0.009	3.89	0.030	0.99987	22
514.5	0.020	0.019	4.663	0.068	0.99953	21	0.007	0.013	4.88	0.048	0.99979	21
501.7	0.013	0.013	4.584	0.047	0.99977	21	0.040	0.038	4.36	0.127	0.99807	22
496.5	0.010	0.010	4.396	0.036	0.99985	21	0.007	0.016	4.37	0.054	0.99965	22
488.0	0.005	0.006	4.030	0.023	0.99993	21	0.017	0.027	3.97	0.062	0.99937	24
476.5	0.003	0.004	3.689	0.016	0.99996	21	-0.002	0.007	3.68	0.024	0.99990	22
472.7	0.004	0.004	3.546	0.015	0.99996	21	0.052	0.039	3.21	0.110	0.99715	23
465.8	0.005	0.005	3.234	0.016	0.99994	22	0.031	0.026	2.98	0.073	0.99855	23
457.9	0.016	0.013	2.787	0.036	0.99959	23	0.009	0.009	2.76	0.025	0.99980	23
454.5	0.012	0.008	2.575	0.022	0.99982	23	-0.017	0.013	2.54	0.031	0.99962	24
Генциановый фиолетовый (c в ммоль/л)												
532.0	0.020	0.039	18.23	0.523	0.99896	14	-0.004	0.031	18.509	0.417	0.99936	14
514.5	0.036	0.050	11.59	0.439	0.99764	17	-0.011	0.021	12.367	0.182	0.99964	17
501.7	0.015	0.025	8.07	0.176	0.99910	19	-0.004	0.022	8.061	0.156	0.99929	19
496.5	0.006	0.013	6.97	0.092	0.99967	19	0.004	0.019	6.878	0.118	0.99940	20
488.0	0.020	0.019	5.05	0.101	0.99913	21	0.048	0.049	4.998	0.155	0.99756	24
476.5	0.030	0.023	3.23	0.074	0.99866	24	0.016	0.019	3.172	0.052	0.99928	25
472.7	0.030	0.022	2.79	0.059	0.99879	25	0.023	0.016	2.700	0.044	0.99929	25
465.8	0.020	0.012	2.17	0.029	0.99951	26	0.019	0.016	2.023	0.039	0.99898	26
457.9	0.017	0.008	1.58	0.016	0.99968	27	0.018	0.008	1.515	0.017	0.99964	27
454.5	0.015	0.006	1.37	0.014	0.99971	27	0.012	0.009	1.268	0.019	0.99936	27
Наноалмазы RUDDM (1) (c в мг/мл)												
532.0	0.020	0.009	0.369	0.004	0.99971	21	0.006	0.008	0.376	0.004	0.99976	21
514.5	0.022	0.010	0.411	0.005	0.99971	21	0.011	0.012	0.412	0.006	0.99960	21
501.7	0.025	0.012	0.445	0.006	0.99967	21	0.011	0.012	0.442	0.006	0.99964	21
496.5	0.026	0.013	0.460	0.006	0.99965	21	0.014	0.011	0.463	0.005	0.99973	21
488.0	0.029	0.015	0.486	0.007	0.99958	21	0.020	0.013	0.494	0.006	0.99967	21
476.5	0.030	0.014	0.529	0.007	0.99965	21	0.015	0.018	0.532	0.008	0.99947	21
472.7	0.031	0.015	0.542	0.007	0.99963	21	0.035	0.025	0.527	0.012	0.99892	21
465.8	0.034	0.017	0.568	0.008	0.99956	21	0.050	0.034	0.542	0.016	0.99814	21
457.9	0.040	0.021	0.599	0.010	0.99943	21	0.038	0.027	0.594	0.013	0.99904	21
454.5	0.045	0.024	0.611	0.011	0.99929	21	0.047	0.025	0.591	0.012	0.99916	21

Таблица 58. Сравнение оптических плотностей растворов **нитрата кобальта(II)**, зарегистрированных при помощи спектрофотометра (СФ) и лазерного фотометра на основе термолинзового спектрометра (ЛФ). Коэффициент корреляции r рассчитан для $P = 0.95$; N — общее число измерений; F — число степеней свободы

Концентрация		Длина волны, нм																			
г/мл	моль/л	532.0		514.5		501.7		496.5		488.0		476.5		472.7		465.8		457.9		454.5	
		СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ	СФ	ЛФ
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.005	0.017	0.070	0.072	0.087	0.091	0.084	0.066	0.081	0.069	0.075	0.078	0.070	0.070	0.068	0.081	0.062	0.062	0.058	0.062	0.054	0.041
0.010	0.034	0.136	0.130	0.170	0.181	0.166	0.160	0.158	0.151	0.145	0.141	0.133	0.128	0.129	0.120	0.118	0.101	0.107	0.111	0.099	0.093
0.015	0.052	0.199	0.199	0.250	0.256	0.243	0.246	0.232	0.227	0.211	0.202	0.193	0.189	0.187	0.193	0.171	0.168	0.152	0.152	0.141	0.121
0.020	0.069	0.266	0.270	0.335	0.324	0.326	0.322	0.311	0.304	0.283	0.271	0.258	0.252	0.249	0.248	0.228	0.218	0.202	0.200	0.186	0.173
0.025	0.086	0.331	0.333	0.416	0.425	0.405	0.402	0.386	0.380	0.351	0.347	0.321	0.305	0.309	0.318	0.283	0.274	0.250	0.247	0.230	0.205
0.030	0.103	0.395	0.392	0.498	0.508	0.484	0.475	0.461	0.449	0.420	0.401	0.383	0.378	0.369	0.366	0.338	0.332	0.298	0.293	0.274	0.244
0.035	0.120	0.461	0.485	0.581	0.599	0.565	0.560	0.539	0.533	0.490	0.482	0.447	0.434	0.431	0.430	0.394	0.384	0.347	0.336	0.319	0.287
0.040	0.137	0.526	0.530	0.662	0.676	0.644	0.636	0.614	0.603	0.558	0.545	0.509	0.492	0.490	0.489	0.449	0.441	0.395	0.380	0.363	0.338
0.045	0.155	0.593	0.606	0.746	0.760	0.725	0.718	0.692	0.676	0.629	0.615	0.573	0.570	0.552	0.539	0.505	0.481	0.445	0.424	0.409	0.371
0.050	0.172	0.656	0.671	0.827	0.843	0.804	0.789	0.766	0.752	0.697	0.704	0.635	0.622	0.612	0.600	0.560	0.545	0.493	0.477	0.453	0.418
0.055	0.189	0.718	0.730	0.904	0.921	0.879	0.872	0.838	0.822	0.762	0.743	0.695	0.684	0.669	0.655	0.612	0.591	0.539	0.519	0.495	0.464
0.060	0.206	0.789	0.802	0.992	1.019	0.965	0.966	0.920	0.917	0.836	0.835	0.762	0.753	0.734	0.715	0.672	0.651	0.592	0.576	0.543	0.508
0.070	0.241	0.917	0.937	1.154	1.192	1.122	1.125	1.070	1.061	0.973	0.964	0.887	0.896	0.854	0.837	0.782	0.748	0.688	0.684	0.632	0.587
0.080	0.275	1.047	1.076	1.315	1.347	1.280	1.273	1.220	1.213	1.110	1.112	1.013	1.015	0.975	0.959	0.892	0.866	0.786	0.761	0.721	0.658
0.090	0.309	1.177	1.203	1.476	1.522	1.438	1.436	1.372	1.367	1.248	1.280	1.139	1.134	1.096	1.072	1.003	0.973	0.883	0.857	0.810	0.783
0.100	0.344	1.306	1.340	1.635	1.688	1.592	1.598	1.520	1.518	1.384	1.382	1.265	1.261	1.217	1.192	1.114	1.080	0.980	0.952	0.900	0.839
0.117	0.403	1.557	1.578	1.942	2.022	1.891	1.865	1.802	1.795	1.642	1.647	1.498	1.486	1.440	1.408	1.316	1.274	1.156	1.125	1.059	0.995
0.137	0.470	1.819	1.867	2.260	2.335	2.208	2.181	2.111	2.112	1.926	1.939	1.757	1.751	1.689	1.653	1.545	1.509	1.358	1.334	1.244	1.177
0.156	0.537	2.032	2.102	2.510	2.613	2.462	2.404	2.365	2.372	2.167	2.188	1.980	1.983	1.905	1.859	1.745	1.675	1.535	1.512	1.408	1.320
0.176	0.604	2.273	2.352	2.760	2.919	2.734	2.652	2.628	2.642	2.422	2.470	2.226	2.233	2.141	2.071	1.964	1.883	1.729	1.695	1.585	1.501
0.195	0.672	—	2.580	—	—	2.918	2.795	—	2.863	—	2.765	—	2.443	—	2.223	2.158	2.032	1.906	1.867	1.751	1.629
0.274	0.940	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.800	—	—	—	2.871	—	2.706	2.569	2.566	2.393	2.376
0.352	1.209	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.675	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.110
r		0.99970		0.99918		0.99844		0.99971		0.99950		0.99991		0.99687		0.99795		0.99962		0.99928	
N		43		42		43		43		45		43		44		45		46		47	
F		41		40		41		41		43		41		42		43		44		45	

Приложение В.

Принципы работы анализатора дзета-потенциала частиц

Источник: <http://www.photocor.ru/theory/zeta-potential-analyzer/>

В отличие от анализатора размеров частиц, где измеряется среднее время релаксации флуктуаций концентрации частиц, в анализаторе дзета-потенциала измеряется скорость направленного движения частиц в электрическом поле. Для этого используется оптическая гетеродинная схема лазерного доплеровского анемометра (ЛДА). Основное отличие этой схемы состоит в наличии дополнительного опорного луча, который позволяет измерить доплеровскую скорость движения частиц. Электрическое поле в жидкости создается парой электродов, погруженных в исследуемую дисперсную систему. Анализ доплеровского сигнала возможен в двух режимах:

- ELS (electrophoretic light scattering). Цифровой коррелятор измеряет автокорреляционную функцию доплеровского сигнала. Программа обработки из измеренной периодической функции находит доплеровскую частоту и, соответственно, электрофоретическую скорость движения частиц.
- PALS (phase analysis light scattering). Специальный цифровой фазовый детектор измеряет фазовую функцию доплеровского сигнала, откуда находится электрофоретическая скорость движения частиц.

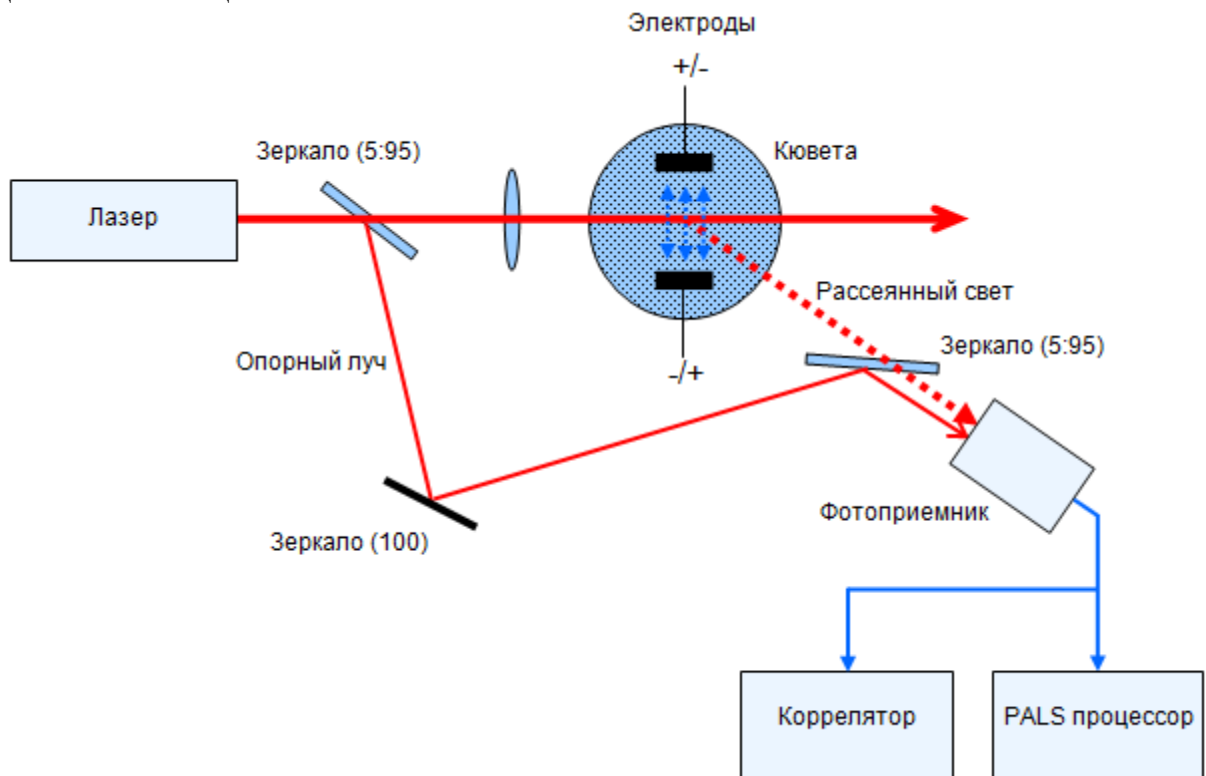


Рис. 70. Принципиальная схема работы прибора динамического рассеяния света в режиме измерения электрофоретической подвижности частиц

Краткая характеристика метода малоуглового рассеяния нейтронов

Источник: <http://flnp.jinr.ru/103/>

Малоугловое рассеяние нейтронов как эффективный метод для изучения фундаментальных проблем и для решения важнейших технологических задач широко применяется при исследованиях надатомной структуры вещества. Он активно используется в физике конденсированного состояния, физической химии дисперсных систем и агрегатов поверхностно-активных веществ, биофизике и молекулярной биологии, при исследовании полимерных веществ, в металлургии и других областях науки и техники. Важнейшей особенностью малоуглового рассеяния является возможность анализа структуры разупорядоченных систем. Этот метод, например, часто является единственным способом получения прямой структурной информации о системах с хаотическим и частично упорядоченным расположением неоднородностей плотности размеров порядка 10 – 10000 Å; он дает возможность исследовать дисперсную структуру сплавов, порошков, стекол (механизмы разделения фаз, размер и степень полидисперсности частиц), особенности строения полимеров в различных агрегатных состояниях, весовые и геометрические характеристики биологических макромолекул и их комплексов, биологические надмолекулярные структуры, такие как биологические мембраны и вирусы. Существенное различие длин рассеяния нейтронов на водороде и дейтерии, а также возможность специфического дейтерирования макромолекул и надмолекулярных структур, делает малоугловое рассеяние нейтронов незаменимым инструментом исследования биологических, коллоидных объектов, а также полимеров и жидких кристаллов.

Информация, которая может быть получена с помощью метода МУРН:

1. Размеры, пространственные корреляции и форма частиц, агломератов, пор и (или) фрактальная размерность кристаллических, аморфных образцов, коллоидных растворов, биологических объектов в диапазоне от 1 нм до нескольких сотен нанометров.

2. Структурные изменения при фазовых переходах;

3. Степень полидисперсности;

4. Агрегационное число;

5. Молекулярный вес.

Кроме того, дополнительная информация может быть получена с помощью специальных методов пробоподготовки, таких как:

Метод вариации контраста:

– Определение плотности объекта;

– Исследование однородности объектов.

Метод меток:

– Анализ плотности распределения изучаемых объектов.